Aus dem chemischen Institut der Königl. Tierärztlichen Hochschule zu Dresden.
Direktor: Medizinalrat Professor Dr. Kunz-Krause.

Weitere Beiträge zur Kenntnis der Abbauprodukte der Cyklogalliphar-säure, eine in den Galläpfeln vor-kommende cyklische Fettsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

verfaßt und zur

Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

einer

Hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

vorgelegt von

Paul Manicke
aus Magdeburg.

Mit einer Tabelle und einer Kurventafel.

Dresden 1910.
Buchdruckerei von Arthur Schönfeld.

Aus dem chemischen Institut der Königl. Tierärztlichen Hochschule zu Dresden.
Direktor: Medizinalrat Professor Dr. Kunz-Krause.

Weitere Beiträge zur Kenntnis der Abbauprodukte der Cyklogalliphar-säure, eine in den Galläpfeln vor-: kommende cyklische Fettsäure. :

INAUGURAL-DISSERTATION

verfaßt und zur

Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

einer

Hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

vorgelegt von

Paul Manicke
aus Magdeburg.

Mit einer Tabelle und einer Kurventafel.

Dresden 1910.
Buchdruckerei von Arthur Schönfeld.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. **Nietzki** und Dr. **Fichter.**

Basel, den 4. März 1910.

Aug. Hagenbach,
Dekan.

Seinem hochgeschätzten Lehrer

Herrn **Medizinalrat Dr. H. Kunz-Krause**

ord. Professor an der Königl. Tierärztlichen Hochschule zu Dresden, Königl. Sächs. Apothekenrevisor, ord. Mitglied des Königl. Landes-Medizinalkollegiums und der Königl. Techn. Deputation des Ministeriums des Innern, usw.

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0071

Die vorliegenden Untersuchungen wurden auf Anregung und unter Leitung des Herrn Medizinalrat Professor Dr. Kunz-Krause im Laboratorium des chemischen Instituts der Königl. Tierärztlichen Hochschule zu Dresden ausgeführt.

Sie stellen die Fortführung der nachstehenden drei Abhandlungen dar, welche die Cyklogallipharsäure zum Gegenstand haben:

1. Kunz-Krause: „Ueber das Vorkommen aliphatisch-alicyklischer Zwitterverbindungen im Pflanzenreich“;[1]
2. Derselbe u. Schelle: „Ueber die Cyklogallipharsäure, eine neue, in den Galläpfeln vorkommende, cyklische Fettsäure“;[2]
3. Derselbe u. Richter: „Ueber einige Cyklogallipharate und über das Verhalten der Cyklogallipharsäure zu Ferrichlorid“.[3]

---

[1]) J. prakt. Chemie, **69** (1904), S. 385, Arch. Pharm. **242** (1904), S. 256.
[2]) ibid. S. 387, ibid. S. 257.
[3]) ibid. **75** (1907), S. 306, ibid. **245** (1907), S. 28.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

I. Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen konz. Schwefelsäure 8

Bei gewöhnlicher Temperatur 8

Auf dem Wasserbade 8

Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen 8

a) Verhalten beim Erhitzen auf 125—130° 9

b) Verhalten beim Erhitzen auf 150—160° 9

c) Verhalten beim Erhitzen auf 180° 9

II. Verhalten der Cyklogallipharsäure bei der Destillation mit Kaliumbisulfat 11

III. Verhalten der Cyklogallipharsäure zu Oxydationsmitteln 12

1. Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen Eisenchlorid 12

2. Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen Chromsäure 12

3. Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen Wasserstoffsuperoxyd 13

Cyklomesogallipharsäure 17

Gallipharsäure 18

4. Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen Kaliumpermanganat 19

Gallipharsäure 21

Salze der Gallipharsäure, Allgemeines 22

I. Die Alkali-Gallipharate 23

II. Die Gallipharate der Alkali-Erd- und der Schwermetalle 24

Polycyklopharsäure 32

Gallipinsäure 33

Resocyklopharol 36

IV. Quantitativer Verlauf des Abbaues der Cyklogallipharsäure durch Kaliumpermanganat 38

V. Pyrolytischer Abbau der Cyklogallipharsäure . . 41

Zusammenstellung der Ergebnisse 45

Frühzeitig schon — zur Zeit des Hippokrates und Theophrastus — wurden Galläpfel medizinisch und technisch verwendet. Bereits damals galten die in Kommagene in Kleinasien gesammelten Galläpfel als die besten.[1])

Schon im ersten Jahrhundert n. Chr. verwertete man, nach einem Berichte des Plinius, die Schwarzfärbung, welche Eisensalze in Galläpfelauszügen bewirken, als Nachweis der Verfälschung des Grünspans durch Eisenvitriol.[2]) Weiterhin finden sich die Galläpfel unter dem Arzneischatze des Celsius vertreten; ebenso verwendete sie Alexander Trallianus bereits als Haemostaticum. Seit den Kreuzzügen bildet diese Droge einen Ausfuhrartikel der Türkei.[3])

Unter Galläpfeln versteht man die Auswüchse von kugelförmiger Gestalt, wie sie an jungen Trieben, Blättern oder Früchten der in Asien einheimischen Färbereiche, Quercus lusitanica Webb oder Lam. var. infectoria, Cupuliferae, durch den Stich der Gallwespe Cynips Gallae tinctoriae Olivier, hervorgerufen werden.

Von allen Handelssorten der medizinisch wie technisch wichtigen Gallen wurden von jeher die orientalischen, vornehmlich die aus Aleppo ausgeführten Galläpfel, infolge des hohen Gehaltes an Tannin besonders geschätzt.

Die Galläpfel fanden früh Aufnahme in den Pharmacopöen.[4]) Die Aleppo-Gallen galten jedoch bald wegen der oben erwähnten Eigenschaft vorzugsweise als offizinelle Handelsware[5]) und wurden vielfach auch zur technischen Gewinnung der Galläpfelgerbsäure benutzt.

Diese Verbindung — in der Regel kurz als Tannin bezeichnet — wurde zuerst im Jahre 1793 von Deyeux und unabhängig von diesem 1795 von Seguin aus den Galläpfeln dargestellt.[6])

Die ersten Analysen aleppischer Galläpfel finden sich bei Geiger „Handbuch der Pharmazie“ (1830).

---

[1]) Hager-Fischer-Hartwich, Kommentar, Berlin 1896, II.

[2]) Kunz-Krause, Fragmente zu einer Monographie der Tannoide. Pharmaz. Centralhalle **39** (1898), S. 54.

[3]) Zörnig, Arzneidrogen, Leipzig 1908, S. 236.

[4]) Pharmacopoeia collegii regii medicorum Edinburgensis, Bremae et Lipsiae 1766, p. 8.

[5]) Hagen, Lehrbuch der Apothekerkunst, Königsberg 1806, I, S. 475. Pharmacopoea Saxonica, Deutsche Uebertragung, Dresden 1821, S. 83.

[6]) Kunz-Krause „Galläpfelgerbsäure“, Realencyklopädie d. ges. Pharmazie, 2. Aufl. **5**, S. 482.

Danach sollen 100 Teile derselben enthalten:

Gallussäure 6,2 Teile,
eisenbläuenden Gerbstoff 26,0 Teile,
Gummi und unlöslich gewordenen Gerbstoff 2,4 Teile,
Kalk und andere Salze 2,4 Teile,
Holzfaser 63,0 Teile.

Nach Hagen[1]) sollen dieselben außerdem noch ein festes ätherisches Oel, nach Braconnot[2]) Zucker enthalten.

Zörnig[3]) „Arzneidrogen“ gibt folgende Zusammensetzung der Galläpfel an:

Eisenbläuende Galläpfelgerbsäure 60—70 %,
Gallussäure 3 %,
Ellagsäure 2 %,
Zucker, Harz, Gummi 3 %,
Stärke, äther. Oel, Holzfaser 2 %,
Aschengehalt der besten Aleppo-Gallen 1,5—2 %.

Eine etwas abweichende Zusammensetzung besitzen nach Guibourt die chinesischen Gallen.

Guibourt fand:

Gerbsäure 65 %,
Gallussäure 2 %,
Ellag- und Luteogallussäure 2 %,
Chlorophyll und flüchtige Oele 0,7 %,
brauner Extraktivstoff 2,5 %,
Gummi 2,5 %,
Stärke 2 %,
Holzfaser 1,5 %,
unkristallisierbarer Zucker 1,3 %,
Wasser 11,5 %.

Während die Gallusgerbsäure, wie oben erwähnt, mit ihren in nur geringer Menge in den Galläpfeln vorhandenen Derivaten: Gallussäure, Ellagsäure und Luteogallussäure infolge ihrer medizinischen Bedeutung sehr früh das Interesse der Chemiker auf sich lenkte, hat sich unsere Kenntnis über die sonstigen in den Galläpfeln enthaltenen Bestandteile erst im Laufe der letzten Dezennien erweitert.

So fand Koch[4]) in Galläpfeln, die im schweizerischen Kanton Wallis kurz vor der Reife gesammelt waren, einen harzartigen, als Gallocerin bezeichneten Körper vom Schmelzpunkt 173°, dessen Hingehörigkeit im System der Kohlenstoffverbindungen jedoch noch zu ermitteln bleibt.

[1]) Geiger, Handbuch d. Pharmazie.
[2]) ibid.
[3]) Zörnig, Arzneidrogen, S. 240.
[4]) Koch, Beiträge zur Kenntnis der mitteleuropäischen Galläpfel, Dissert. 1895.

Eine wesentliche Erweiterung erfuhr unsere Kenntnis der neben dem Tannin und seinen Abkömmlingen in den Galläpfeln vorkommenden Bestandteile im Jahre 1898 durch die von H. Kunz-Krause aufgefundene „Cyklogallipharsäure“.[1])

Dieser bis dahin noch nicht beobachtete Bestandteil der Galläpfel „vereinigt in sich den Charakter der aliphatischen Verbindungen, d. h. der Fettkörper mit demjenigen der aromatischen bzw. hydroaromatischen Verbindungen, d. h. der Benzolreihe“[2]), so daß diese Säure von Kunz-Krause als eine „cyklische Galläpfelfettsäure“ und weiterhin überhaupt auch „als der erste Vertreter einer neuen Gruppe natürlich vorkommender Pflanzenstoffe, nämlich der cyklischen Fettsäuren“ angesprochen werden konnte.[3])

Die folgenden Untersuchungen über die Cyklogallipharsäure schließen sich an die eingangs angeführten Arbeiten an und stellen in ihren Ergebnissen einen weiteren Ausbau der Kenntnisse über diesen in mehrfacher Hinsicht interessanten Bestandteil der Galläpfel dar.

Vor Eintritt in die Mitteilung meiner Untersuchungsergebnisse mögen hier die wesentlichsten Angaben über Vorkommen, Gewinnung, Eigenschaften und den derzeitigen Stand unserer Kenntnis des chemischen Verhaltens der Cyklogallipharsäure eine Stelle finden.

Die Cyklogallipharsäure — $C_{21}H_{36}O_3$ — findet sich in jener eigentümlich riechenden grünen, salbenartigen Masse, die bei der Herstellung des Tannins aus Galläpfeln als Destillationsrückstand des ätherischen Auszugs nach Entfernung der Gallussäure, Ellagsäure usw. hinterbleibt. Die Säure wird aus Petroläther in prächtig atlasglänzenden, fettig anzufühlenden Schuppen erhalten, die bei 89 ^{0} schmelzen

Die alkoholische Lösung reagiert sauer und hinterläßt auf Filtrierpapier nach dem Verdunsten des Lösungsmittels einen Fettfleck. Dieses gesamte Verhalten, wie auch die Eigentümlichkeit der wässrigen Lösungen der Alkalisalze: beim Schütteln stark zu schäumen und bei genügender Konzentration zu einer Seifengallerte zu erstarren, ließen die Cyklogallipharsäure zum mindesten als in nahen Beziehungen zu den eigentlichen Fettsäuren stehend erkennen.

Für die Annahme eines cyklischen Atomkomplexes spricht zunächst das Verhalten zu Ferrichlorid. Die alkoholische Lösung der Säure färbt sich auf Zusatz einer Spur Eisenchlorid sofort intensiv blauviolett: eine Reaktion, die gewissen cyklischen, d. h. aromatischen Verbindungen zukommt, die eine Hydroxylgruppe vornehmlich in Ortho-Stellung enthalten.

---

[1]) Vgl. die eingangs aufgeführten Arbeiten und weiterhin:
Kunz-Krause, Cyklogallipharsäure, Realencyklopädie, **IV**, S. 240.
Czapek, Biochemie der Pflanzen. Jena 1905, S. 574.
Euler, Pflanzenchemie, 1908, S. 99.

[2]) J. prakt. Chemie **69** (1904), S. 386, Arch. Pharm. **242** (1904), S. 256.

[3]) ibid. S. 385 , ibid.

Weiterhin erhält die Annahme eines cyklischen Kernes durch das Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen Salpetersäure und die damit verbundene Bildung von Nitroderivaten eine wesentliche Stütze.

Nicht zuletzt aber wurde für die Gegenwart eines aromatischen, bzw. wenigstens alicyklischen Kernes der Beweis durch das Verhalten der Cyklogallipharsäure beim Erhitzen auf höhere Temperaturen erbracht.

Die Cyklogallipharsäure ist eine einbasische Oxycarbonsäure

$$C_{20}\,H_{34}{<}\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}$$

und teilt als solche mit den aromatischen Oxysäuren der Benzol- und Styrolreihe[1]) die Eigenschaft, beim Erhitzen auf 200° ihre Carboxylgruppe in Form von CO_2 abzuspalten.

Der Beweis für die Gegenwart einer Hydroxylgruppe wurde durch die Darstellung des Monoacetylderivates

$$C_{20}\,H_{34}{<}\begin{matrix}O\cdot COCH_3\\COOH\end{matrix}$$

erbracht.

Von Alkylestern wurde bisher der Aethylester

$$C_{20}\,H_{34}{<}\begin{matrix}OH\\COO\cdot C_2H_5\end{matrix}$$

dargestellt.

Die Cyklogallipharsäure zeigt weiterhin das Verhalten einer ungesättigten Säure. Der Nachweis, daß ihr Molekül in dem aliphatischen Komplexe eine doppelte Bindung enthält, wurde durch das Jodadditionsprodukt

$$C_{20}\,H_{34}\,J_2{<}\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}$$

geliefert.

Durch Substitution mit Brom entsteht eine Dibromcyklogallipharsäure

$$C_{20}\,H_{32}\,Br_2{<}\begin{matrix}OH\\COOH.\end{matrix}$$

Beim Behandeln der Cyklogallipharsäure mit konzentrierter Salpetersäure wurden zwei isomere Dinitroderivate

$$C_{15}\,H_{24}\,(NO_2)_2\,O \text{ bzw.}$$
$$C_{15}\,H_{23}\,(NO_2)_2\,OH$$

erhalten. Das α-Derivat (Sm 63°,5) entsteht beim Eintragen der Cyklogallipharsäure in kochende konzentrierte Salpetersäure und Eindampfen

[1]) Kunz-Krause, Beiträge zur Kenntnis der Ilex paraguayensis (Maté) und ihrer chemischen Bestandteile. Arch. Pharm. **231** (1899), S. 632.

des Reaktionsproduktes; das β-Derivat (Sm 59 ^{0},5) wird vorzugsweise bei Verwendung rauchender Salpetersäure erhalten. Als Nebenprodukte bei der Nitrierung wurden n-Buttersäure und Oxalsäure beobachtet.

Beim langsamen Erhitzen auf 200 ^{0} spalten 2 Mol. Cyklogallipharsäure 1 Mol. H_2O und 1 Mol. CO_2 ab; es entsteht ein in Aetzalkalien unlöslicher Körper, der als das extramolekulare Cyklogallipharsäureketoanhydrid (Sm 48 ^{0})

$$\begin{matrix} C_{20}H_{34} < \begin{matrix} OH \\ C=O \end{matrix} \\ C_{20}H_{34} < OH \end{matrix}$$

anzusprechen ist.

Beim raschen Erhitzen auf 250 ^{0} spaltet dagegen 1 Mol. Cyklogallipharsäure die Carboxylgruppe in Form von CO_2 ab und es entsteht ein ebenfalls in Aetzalkalien unlöslicher Körper mit neutraler Reaktion und dem Sm 46 ^{0}, das Cyklogallipharol:

$$C_{20}H_{35} \cdot OH$$

bzw. Cyklogallipharon:

$$C_{19}H_{36} \cdot CO.$$

Derselbe Körper wird neben Kohlenwasserstoffen der Olefinreihe bei der trockenen Destillation des Calciumcyklogallipharats; ferner neben Essigsäure, Oxalsäure und einem Phenol, dem 1, 3, 4 (m) Xylenol, beim Schmelzen der reinen Säure mit Kaliumhydroxyd bei 300 ^{0}, schließlich auch allein beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure mit wässriger 50 % Kalilauge im Druckrohr auf 150 ^{0} erhalten.

Dieses unter den verschiedensten Umständen beobachtete Auftreten desselben Körpers: des Cyklogallipharols, ließ erkennen, „daß in dem Molekularreste $C_{20}H_{36}O$ ein besonders festgefügter Komplex vorliegt, und weiterhin, daß der aliphatische Kern einen integralen Bestandteil des Gesamtmoleküls der Cyklogallipharsäure bilden muß“. [1])

Weitere Einblicke in die Konstitution der Cyklogallipharsäure ergaben sich aus deren Verhalten zu Oxydations- und Reduktionsmitteln.

Bei der Oxydation mittels Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung auf dem Wasserbade wird als Spaltungsprodukt neben n-Buttersäure, Oxalsäure und Glycerin eine Fettsäure mit 16 Kohlenstoffatomen, die „Gallipharsäure“ erhalten.

Die molekulare Zusammensetzung dieser Säure entspricht der Formel $C_{16}H_{32}O_2$, somit der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O_2$ der wirklichen Fettsäuren der Ameisensäurereihe. Der Sm. wurde bei 54 ^{0} gefunden. Die Säure gibt mit Ferrichlorid in alkoholischer Lösung

[1]) I. prakt. Chemie **69** (1904), S. 421, Arch. Pharm. **242** (1904), S. 280.

nur Gelbfärbung. Da Brom nicht addiert wird, ist die Gallipharsäure als eine gesättigte Monocarbonsäure, und zwar als eine Pentadekancarbonsäure

$$C_{15}H_{31} \cdot COOH$$

aufzufassen.

Von dem Verhalten der Cyklogallipharsäure bei der Reduktion besitzt die Destillation mit Zinkstaub besonderes Interesse, indem dabei ein Xylol, und zwar das dem 1, 3, 4 (m) Xylenol entsprechende m-Xylol erhalten wurde. Als Nebenprodukte entstanden Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe und Naphtalin.

Bei der weiteren Untersuchung schien mir für die Erschließung der Konstitution der Cyklogallipharsäure das Studium der bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat stattfindenden Vorgänge, weiterhin aber das Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen Oxydationsmittel überhaupt von besonderer Bedeutung zu sein. Nachdem mehrere Versuche gelehrt hatten, daß bei der Aufspaltung des Cyklogallipharsäuremoleküls mit Kaliumpermanganat neben den schon von Schelle beobachteten Spaltlingen stets noch einige andere Produkte entstehen, glaubte ich meine Aufmerksamkeit in erster Linie auf eine quantitative Durchführung dieser Oxydation richten zu müssen.

Dieser Oxydationsmethode mußte ich um so mehr eine erhöhte Bedeutung beilegen, als es im Laufe der Untersuchung gelang, dieselben Spaltlinge auch bei der Oxydation der Cyklogallipharsäure mit Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten.

Das Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen Eisenchlorid ist bereits von Kunz-Krause und Richter [1]) eingehend untersucht worden. Nach dem Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen die oben erwähnten Oxydationsmittel schien es mit Rücksicht auf die oxydative Wirkung des Ferrichlorids jedoch erforderlich, auch dieses Oxydationsmittel nochmals mit in den Bereich meiner Untersuchung zu ziehen.

Im Anschluß daran wurde dann weiterhin auch das Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen Chromsäure geprüft.

Von den Salzen der Gallipharsäure ist nur das Silbersalz von Schelle dargestellt worden. [2])

Zur Vervollständigung der Kenntnis dieser Fettsäure im allgemeinen, wie auch hinsichtlich ihres Charakters als einer wie die Cyklogallipharsäure einbasischen Säure habe ich eine ganze Reihe von Salzen untersucht und im folgenden beschrieben.

Weiterhin mußte das Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen konzentrierte Schwefelsäure eingehend studiert werden.

Endlich durfte von einem systematisch durchgeführten pyrolytischen Abbau der Cyklogallipharsäure weiterer Aufschluß über die Bildung des schon erwähnten Ketoanhydrids bzw. des Cyklogallipharols erwartet werden.

---

[1]) I. prakt. Chemie **75** (1907), S. 318, Arch. Pharm. **245** (1907), S. 28.
[2]) ibid. **69** (1904), S. 423, ibid. **242** (1904), S. 282.

Für die folgenden Untersuchungen wurde mir ein größerer Posten vorgereinigter Säure — unter der Bezeichnung „Gallenfettsäure“ — vom Hause E. Merck-Darmstadt freundlichst zur Verfügung gestellt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem Leiter der wissenschaftlichen Abteilung des Hauses Merck, Herrn Direktor Dr. A. Ehrenberg, für die wiederholte liebenswürdige Unterstützung mit Material, sowie meinem verehrten Lehrer, Herrn Medizinalrat Professor Dr. Kunz-Krause, für die gütige Vermittlung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Für die Gewinnung kleinerer Mengen reiner Cyklogallipharsäure (Sm 89 °) genügt es, zwecks Entfernung der der Rohsäure anhaftenden harzhaltigen Anteile diese in alkoholischer Lösung mit Tierkohle zu erwärmen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich die reine Säure in kleinen, glänzendweißen Prismen ab.

I.

Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Wie schon von Kunz-Krause und Schelle[1]) beobachtet worden ist, teilt die Cyklogallipharsäure die für cyklische Verbindungen charakteristische Eigenschaft, sich in konzentrierter Schwefelsäure (D — 1,84) farblos aufzulösen. Die Auflösung erfolgt in der Kälte nur langsam, rasch dagegen bei schwachem Erwärmen.

Da es nun bekannt ist, daß die Cycloparaffine beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure[2]), entgegen den eigentlichen cyklischen Verbindungen, keine Sulfosäuren zu bilden vermögen, so erschien es nach diesem Verhalten, mit Rücksicht auf den von Kunz-Krause und Schelle angenommenen Charakter der Cyklogallipharsäure als einer Cyklohexencarbonsäure doppelt interessant, dieser Frage der etwaigen Bildung einer Sulfosäure experimentell näherzutreten.

Zunächst wurde

das Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen konzentrierte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur wie auch beim Erwärmen auf dem Wasserbade

untersucht.

Das in beiden Fällen gewonnene Reaktionsprodukt besaß den Sm. 89° der unveränderten Cyklogallipharsäure und ebenso auch noch die für diese charakteristische Eisenchloridreaktion.

Wird dagegen

Cyklogallipharsäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf höhere Temperaturen

erhitzt, so findet, wie ein Vorversuch zeigte, Abspaltung von Kohlensäure statt, deren Menge mit Erhöhung der Temperatur zunimmt.

---

[1]) I. prakt. Chemie **69** (1904), S. 389, Arch. Pharm. **242** (1904), S. 259.
[2]) Aschan, Chemie d. alicykl. Verbindungen, 1905, S. 260.

Die beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen gewonnenen Resultate sind folgende:

a) **Bei 125—130° entsteht Cyklogallipharsäureketoanhydrid:**

1. 0,2001 g Substanz lieferten 0,0121 g = 6,05 % CO_2
2. 0,1914 g „ „ 0,0128 g = 6,69 % CO_2

	Gefunden:			Berechnet für Cyklogallipharsäureketoanhydrid: $C_{41}H_{70}O_3$:
	1.	2.	Mittel:	
CO_2	6,05	6,69	6,37	6,55

Die Verbrennung des nach Abspaltung der Kohlensäure verbleibenden Körpers ergab folgende Werte:

0,2203 g lieferten 0,6495 g CO_2 und 0,2250 g H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{41}H_{70}O_3$:
C	80,41	80,68 %
H	11,35	11,43 %
O	8,24	7,89 %

b) **Bei 150—160° entsteht ein Gemisch von Cyklogallipharsäureketoanhydrid und Cyklogallipharol:**

1. 0,1620 g Substanz lieferten 0,0148 g = 9,13 % CO_2
2. 0,2484 g „ „ 0,0232 g = 9,34 % CO_2

	Gefunden:			Berechnet für $\underbrace{50\,\%\,C_{20}H_{36}O + 50\,\%\,C_{41}H_{70}O_3}$
	1.	2.	Mittel:	
CO_2	9,13	9,34	9,24	9,32

c) **Bei 180° entsteht Cyklogallipharol:**

1. 0,2499 g Substanz lieferten 0,0322 g = 12,88 % CO_2
2. 0,2764 g „ „ 0,0358 g = 12,95 % CO_2

	Gefunden:			Ber. für Cyklogallipharol: $C_{20}H_{36}O$:
	1.	2.	Mittel:	
CO_2	12,88	12,95	12,92	13,09

Die Verbrennung des nach Abspaltung der Kohlensäure verbleibenden Körpers ergab folgende Werte:

0,2134 g lieferten 0,6412 g CO_2 und 0,2383 g H_2O.

	Gefunden:	Ber. für Cyklogallipharol: $C_{20}H_{36}O$:
C	81,94	82,19
H	12,39	12,32
O	5,67	5,49

Mit den obigen, bei den verschiedenen Temperaturen gewonnenen Resultaten erhielt die bereits von Kunz-Krause und Schelle gemachte Beobachtung des quantitativen Uebergangs der Cyklogallipharsäure in Cyklogallipharsäureketoanhydrid durch bloßes Erhitzen auf 200°, und fernerhin in gleicher Weise in Cyklogallipharol durch bloßes Erhitzen auf 250° eine weitere und besonders deshalb interessante Bestätigung, weil es mir gelungen ist, diesen Beweis an der Hand einer von der früheren abweichenden Versuchsanordnung zu erbringen.

II.

Verhalten der Cyklogallipharsäure bei der Destillation mit Kaliumbisulfat.

Eine Mischung von 2 g Cyklogallipharsäure und 4 g Kaliumbisulfat wurde in einer beschlagenen Retorte langsam erhitzt. Die Retorte war mit einer leeren Kugelvorlage und diese ihrerseits mit einer Bromwasser enthaltenden Woulffschen Flasche verbunden.

Es entwichen zunächst farblose Gase, die das Bromwasser entfärbten und sich damit als ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu erkennen gaben; zugleich trat der für Acroleïn charakteristische Geruch auf. Die entweichenden Dämpfe besaßen einen stechenden Geruch, reizten zu Tränen und reduzierten ammoniakalische Silberlösung. Ein mit dieser befeuchteter Filtrierpapierstreifen wurde durch die Dämpfe sofort gebräunt. Schließlich gingen bräunliche, schwerflüssige, ölige Produkte über, die in der Vorlage zu einer braunen Masse erstarrten.

Der Schmelzpunkt der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhaltenen farblosen, in den Aetzalkalien unlöslichen Prismen lag bei 46°.

Die Verbrennung ergab folgende Werte:

0,1237 g lieferten 0,3727 g CO_2 und 0,1408 g H_2O.

	Gefunden:	Ber. für Cyklogallipharol: $C_{20}H_{36}O$:
C	82,18	82,19 %
H	12,65	12,32 %
O	5,17	5,49 %

Hiermit war der Nachweis erbracht, daß neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Acroleïn bei der trockenen Destillation von Cyklogallipharsäure mit Kaliumbisulfat in der Hauptsache lediglich wiederum nur das bereits oben erwähnte Cyklogallipharol entsteht.

Neben diesem wurde jedoch bei einem Versuche ein kresolartig riechendes, mit Ferrichlorid sich violett färbendes Spaltungsprodukt erhalten, das auch ein Bromderivat lieferte und sonach voraussichtlich identisch war mit dem von Kunz-Krause und Schelle aus der Kalischmelze isolierten 1, 3, 4 (m) Xylenol.

Eine experimentelle Bestätigung dieser Annahme war bis jetzt infolge des nur in sehr geringer Ausbeute entstehenden Körpers noch nicht möglich.

III.

Verhalten der Cyklogallipharsäure zu Oxydationsmitteln.

Die beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure mit konzentrierter Schwefelsäure, wie auch die bei ihrer Destillation mit Kaliumbisulfat gewonnenen Resultate zeigen von neuem, daß das Cyklogallipharol unter den verschiedensten Versuchsbedingungen erhalten werden kann, und bilden eine weitere Bestätigung der bereits von Kunz-Krause und Schelle ausgesprochenen Ansicht, daß dieser Spaltling der Cyklogallipharsäure einen „besonders festgefügten Molekularkomplex in dieser bilden muß".

Ein weiterer Einblick in die Konstitution der Cyklogallipharsäure durfte mithin, besonders mit Rücksicht auf die bei ihrer Oxydation mit Kaliumpermanganat beobachteten Spaltungsprodukte, von ihrem Verhalten zu anderen Oxydationsmitteln erwartet werden.

1. Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen Eisenchlorid.

Eine Einwirkung von Eisenchlorid auf Cyklogallipharsäure in alkoholischer Lösung findet nicht statt.

Selbst bei fünfstündigem Erhitzen von 10 g Cyklogallipharsäure in alkoholischer Lösung mit 70 g Eisenchlorid auf dem Wasserbade blieb die Säure unverändert.

2. Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen Chromsäure.

Nach der von Kolbe[1]) angegebenen, von Gräbe[2]) modifizierten Versuchsanordnung wurden in einem Kölbchen, das durch einen mit Chromsäure beschickten Trichter verschlossen war, eine Lösung von 5 g Cyklogallipharsäure in 100 g Eisessig allmählich zum Sieden erhitzt.

[1]) I. prakt. Chemie 2. **30**, S. 469.
[2]) Ann. **201**, S. 356.

Als einziges Reaktionsprodukt hinterblieb nach dem Eintragen in Wasser ein brauner, harzartiger, in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton unlöslicher, in Benzol dagegen löslicher Rückstand.

Die Natur dieses harzartigen Körpers muß vor der Hand noch dahingestellt bleiben.

3. Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen Wasserstoffsuperoxyd.

Weiterhin wurde noch das Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen Wasserstoffsuperoxyd, einem Oxydationsmittel, das sich vornehmlich bei der quantitativen Durchführung von Oxydationen bewährt hat, untersucht.

Da nach einem Vorversuch angenommen werden durfte, daß Wasserstoffsuperoxyd auf Cyklogallipharsäure in alkoholischer Lösung weder bei gewöhnlicher Temperatur noch selbst beim Erhitzen auf dem Wasserbade einwirkt, so wurde nun das

Verhalten der Cyklogallipharsäure in alkalischer Lösung gegen Wasserstoffsuperoxyd

untersucht.

Zu dem Ende wurde eine unter Erwärmen hergestellte Lösung von 2 g Cyklogallipharsäure und 2,5 g kristallisiertem Natriumkarbonat in 50 g Wasser im siedenden Wasserbade nach und nach mit 160 g 3,5 %iger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Beim Ansäuern der Reaktionsflüssigkeit mit verdünnter Salzsäure entstand ein gelber, flockiger Niederschlag, der in der üblichen Weise mit Wasser ausgewaschen wurde.

Das Oxydationsprodukt war unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Eisenchlorid erzeugte in der alkoholischen Lösung noch die für die Cyklogallipharsäure charakteristische Violettfärbung.

Demgegenüber wies aber der bereits zwischen 70 und 75° liegende Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes auf eine trotzdem stattgehabte Veränderung der Cyklogallipharsäure hin.

Zur Darstellung größerer Mengen des Körpers wurden nunmehr 20 g Cyklogallipharsäure mit Natriumhydroxyd verseift und unter allmählicher Zugabe von 1600 g 3,5 %iger Wasserstoffsuperoxydlösung 12 Stunden hindurch im siedenden Wasserbade erwärmt. Unter Kohlensäureentwicklung nahm hierbei die Lösung nach und nach eine gelbbraune Färbung an; gleichzeitig machte sich ein intensiver Geruch nach Acroleïn bemerkbar. Die Lösung zeigte nach dem Erkalten gallertartige Konsistenz.

Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure entstand darin ein gelber, flockiger Niederschlag, der auf dem Filter bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen wurde.

Im Filtrat konnte wiederum in der schon früher beschriebenen Weise mittels ammoniakalischer Silbernitratlösung Acroleïn nachgewiesen werden.

Das Reaktionsprodukt bildete nach dem Trocknen eine gelbliche, fettig anzufühlende Masse, die in alkoholischer Lösung mittels Tierkohle entfärbt und durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln erhalten werden konnte.

Die durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigten Kristalle beginnen gegen 60° zu sintern und schmelzen bei 76° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Der Körper ist rein weiß, unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Die alkoholische Lösung reagiert sauer. In ihr erzeugt Eisenchlorid die mehrerwähnte blauviolette Färbung.

Dieses letztere Verhalten schien zunächst auf die Gegenwart von unveränderter Cyklogallipharsäure hinzudeuten. Demgegenüber wies aber andererseits der niedrigere Schmelzpunkt und die Gegenwart von Acroleïn in der Reaktionsflüssigkeit auf eine stattgefundene Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes hin und ließ damit eine eingehende Untersuchung dieses Oxydationsproduktes um so mehr geboten erscheinen, als mit dem Umstande gerechnet werden durfte, daß in ihm eine zwischen der Cyklogallipharsäure und der Gallipharsäure liegende und damit eine Vorstufe im Abbau jener zu dieser bildende neue Spaltsäure gefunden war: eine Annahme, die durch die weiterhin mitgeteilten analytischen Daten ihre experimentelle Bestätigung gefunden haben dürfte.

Der Körper besitzt den Charakter einer Säure.

In den verdünnten Alkalien ist derselbe leicht löslich. Silbernitrat und Calciumchlorid erzeugen in der neutralen Lösung des Natriumsalzes weiße flockige Niederschläge.

Die alkoholische Lösung hinterläßt beim Verdunsten auf Papier einen Fettfleck.

Damit ist auch dieses Produkt als eine Fettsäure gekennzeichnet.

Die Verbrennung der im Wassertrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd lieferte folgende Werte:

1. 0,1888 g ergaben 0,4992 g CO_2 und 0,1908 g H_2O.
2. 0,2064 g „ 0,5468 g CO_2 „ 0,2156 g H_2O.
3. 0,2128 g „ 0,5622 g CO_2 „ 0,2244 g H_2O.

Hieraus berechnen sich folgende Prozentwerte:

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	Mittel:
C	72,11	72,25	72,05	72,14
H	11,23	11,61	11,71	11,52
O	16,66	16,14	16,24	16,34

Berechnet für:

	I. Cyklogalliphar-säure:	II. Galliphar-säure:	III. Gallipin-säure: [1]	IV. Polycyklophar-säure: [2]	V.
	$C_{21}H_{36}O_3$	$C_{16}H_{32}O_2$	$C_{14}H_{28}O_2$	$C_{30}H_{60}O_5$	$C_{18}H_{34}O_3$
C	75,00	75,00	73,70	72,00	72,50
H	10,71	12,50	12,30	12,00	11,40
O	14,29	12,50	14,00	16,00	16,10

Das durch Versetzen der neutralen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat gewonnene Silbersalz stellt ein weißes, lichtempfindliches Pulver dar.

0,2824 g hinterließen beim Glühen im Porzellantiegel 0,0758 g metallisches Silber.

Gefunden: Ag: **26,84**

Berechnet für:

I. Cyklogalliphar-saures Silber:	II. Gallipharsaures Silber:	III. Gallipinsaures Silber:	IV. Polycyklophar-saures Silber:	V.
$C_{21}H_{35}O_3Ag$	$C_{16}H_{31}O_2Ag$	$C_{14}H_{27}O_2Ag$	$C_{30}H_{59}O_5Ag$	$C_{18}H_{33}O_3Ag$
24,36	29,73	32,24	17,79	**26,66**

Abgesehen von den Unterschieden, die sich hinsichtlich der Schmelzpunkte der unter I—IV aufgeführten Säuren gegenüber demjenigen der in Frage stehenden Spaltsäure mit dem Schmelzpunkt 76° zeigen:

Sm:

I. $C_{21}H_{36}O_3$: 89°
II. $C_{16}H_{32}O_2$: 57°,5
III. $C_{14}H_{28}O_2$: 49°
IV. $C_{30}H_{60}O_5$: 35°
V. $C_{18}H_{34}O_3$: **76°**

geht aus obigem Vergleich der prozentischen Zusammensetzung dieser Säuren, wie aus dem Silbergehalte ihrer Silbersalze hervor, daß die untersuchte Spaltsäure mit keiner der unter I—IV aufgeführten Säuren identisch sein kann.

Die für diese somit neue Spaltsäure gefundene Formel:

$$C_{18}H_{34}O_3 = C_nH_{2n-2}O_3$$

mit dem Molekulargewicht 298 fand durch die Titration der Säure mit $^1/_{10}$ N-Natronlauge eine weitere experimentelle Bestätigung.

0,2276 g Säure wurden in alkoholischer Lösung mit 10 cc $^1/_{10}$ N-Natronlauge verseift. Bei der unter Erwärmen auf dem Wasserbade bis zum Verflüchtigen des Alkohols und unter Verwendung von

[1] Vgl. S. 33.
[2] Vgl. S. 32.

Phenolphtaleïn als Indikator bewirkten Rücktitrierung des Alkaliüberschusses waren 2,05 cc $^1/_{10}$ N-Schwefelsäure und damit zur Sättigung von 0,2276 g Säure 7,95 cc $^1/_{10}$ N-Natronlauge = 0,018285 g metallisches Natrium erforderlich.

Eine einbasische Säure vorausgesetzt, berechnet sich hieraus das Molekulargewicht gemäß der Gleichung:

$$0{,}018285 : 0{,}2276 = 23 : x;\ x = 286{,}3.$$

Gefunden: Mol.-Gew. = 283,3; Ber. für $C_{18}H_{34}O_3 = 298$.

Die beobachtete Differenz zwischen dem auf diesem Wege gefundenen und dem berechneten Molekulargewicht erklärt sich aus der für alle Fettsäuren und diesen sich ähnlich verhaltende Säuren charakteristischen leichten hydrolytischen Dissoziation ihrer Alkalisalze in wässriger Lösung.

Darf hiernach für zwei der nach der Formel vorhandenen Sauerstoffatome die Gegenwart in Form einer COOH-Gruppe angenommen werden, so deutet die der Säure noch eigentümliche Violettfärbung mit Ferrichlorid nicht nur auf die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe, sondern auch, und zwar trotz ihrer der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_3$ entsprechenden Zusammensetzung, darauf hin, daß diese Säure noch den Charakter einer cyklischen Verbindung, und zwar einer cyklischen Ortho-oxycarbonsäure besitzt, d. h., daß sie die COOH- und OH-Gruppe in 1 : 2-Stellung enthält. Ihre Zusammensetzung würde sonach der partiell aufgelösten Formel:

$$C_{17}H_{32}\begin{cases}OH & (1)\\ COOH & (2)\end{cases}$$

entsprechen.

Von Säuren der Formel $C_{18}H_{34}O_3$ sind zurzeit bekannt:

1. die Ricinolsäure: Sm 4—5 [0 1])
2. „ Ricinelaïdinsäure: Sm 50 [0 2])
3. „ Ricinsäure: Sm 81 [0 3])
4. „ Oxyölsäure: (flüssig) [4])
5. „ 9-Ketostearinsäure: Sm 83 [0 5])
6. „ 10-Ketostearinsäure: Sm 76 [0 6])
7. „ Lichesterylsäure: Sm 83,5 — 84 [0 7])
8. eine Säure aus Quittensamen: (flüssig) [8])
9. die Dinormalheptylacetessigsäure: (soweit aus der Literatur ersichtlich bis jetzt nur in Form ihres Aethylesters bekannt) [9]).

---

[1]) Beilstein, I. Ergänzungsbd. zur III. Aufl., 1901, S. 252.
[2]) „ III. Aufl., I. Bd., 1893, S. 613.
[3]) ibidem S. 614.
[4]) „ S. 614.
[5]) Beilstein, I. Ergänzungsbd., 1901, S. 252.
[6]) „ „ S. 252.
[7]) „ „ S. 252.
[8]) „ „ S. 253.
[9]) „ III. Aufl., I. Bd., 1893, S. 612.

Von allen diesen Säuren könnte mit Rücksicht auf den übereinstimmenden Schmelzpunkt (76°) nur die unter 6. aufgeführte 10-Ketostearinsäure in Frage kommen.

Da die 10-Ketostearinsäure jedoch mit Ferrichlorid keine Färbung gibt, so dürfte in dieser, wie bereits oben erwähnt, zwischen der Cyklogallipharsäure ($C_{21}H_{36}O_3$) und der Gallipharsäure ($C_{16}H_{32}O_2$) liegenden und damit eine Vorstufe im Abbau jener zu dieser bildenden Spaltsäure ($C_{18}H_{34}O_3$), die mit Rücksicht auf diese genetischen Beziehungen als

Cyklomesogallipharsäure

unterschieden sein mag, auch eine bisher nicht bekannte Säure der Formel

$$C_{18}H_{34}O_3$$

gefunden sein.

Auf Grund dieses für die Erschließung der Konstitution der Cyklogallipharsäure außerordentlich wichtigen und wertvollen Ergebnisses schien es von wesentlichem Interesse, die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes nunmehr, wenn möglich, bis zum Verschwinden der Ferrichloridreaktion auszudehnen: eine Voraussetzung, die bei der in nachstehender Weise getroffenen Versuchsanordnung ihre Bestätigung fand.

15 g Cyklogallipharsäure wurden hierzu mit überschüssigem Natriumhydroxyd in wässriger Lösung auf dem Wasserbade in einer geräumigen Porzellanschale — eine solche ist wegen der Kohlendioxydentwicklung und des damit verbundenen Aufschäumens erforderlich — verseift. In diese Flüssigkeit wurde nunmehr so lange 3,5%ige Wasserstoffsuperoxydlösung in Portionen von 500 g allmählich eingetragen, bis eine Probe der Reaktionsflüssigkeit mit Eisenchlorid keine Violettfärbung mehr gab. Auf 15 g Cyklogallipharsäure waren derart bei einer Versuchsdauer von etwa 60 Stunden 4500 g Wasserstoffsuperoxydlösung erforderlich.

Die ursprünglich farblose Lösung färbte sich dabei allmählich braun. Beim Ansäuern mit Salzsäure entstand ein gelber, flockiger Niederschlag. Gleichzeitig trat der für Buttersäure charakteristische Geruch auf.

Das schwach saure Filtrat wurde daher der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Dem sauer reagierenden Destillat konnte mittels Aether eine intensiv riechende Flüssigkeit entzogen werden, deren Siedepunkt bei 163° gefunden wurde.

Die mit Kalilauge neutralisierte wässrige Lösung gab mit Silbernitrat und mit Calciumchlorid weiße Niederschläge; mit Kupfersulfatlösung einen blaugrünen Niederschlag, der in siedendem Wasser, wie auch, nach dem Trocknen, in Benzin beim Erwärmen reichlich löslich war.[1]) Aus beiden Lösungen schied sich das Salz beim Erkalten kristallinisch wieder aus.

[1]) Heppe, Chemische Reaktionen, Leipzig 1875, S. 78.

Auf Grund dieses Verhaltens, wie nach dem beobachteten Siedepunkt, durfte die als Nebenprodukt der Oxydation auftretende Säure als identisch mit n-Buttersäure angesprochen werden, wie sie bereits von Kunz-Krause und Schelle bei der Oxydation der Cyklogallipharsäure mit Kaliumpermanganat beobachtet worden ist.

Neben Buttersäure konnte in dem Filtrat von dem mit Salzsäure erzeugten Niederschlage, wie bei der gemäßigten Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cyklogallipharsäure, in der vorbeschriebenen Weise auch hier Acroleïn nachgewiesen werden.

Der beim Versetzen mit Salzsäure im Anfang erhaltene gelbe, flockige Niederschlag wurde auf einem Hartfilter ausgesüßt, in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler mit Tierkohle entfärbt und durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in farblosen Prismen erhalten. Aus Aceton kristallisiert der Körper in perlmutterschimmernden Blättchen, die bei 57,°5 schmelzen.

Die alkoholische Lösung reagiert sauer. In ihr erzeugt Eisenchlorid nur Gelbfärbung.

Brom wird nicht addiert.

Ließ schon dieses Verhalten und der beobachtete Schmelzpunkt die Annahme berechtigt erscheinen, daß dieses Oxydationsprodukt der Cyklogallipharsäure identisch war mit der von Kunz-Krause und Schelle bei der Oxydation der Cyklogallipharsäure mit Kaliumpermanganat erhaltenen Gallipharsäure ($C_{16}H_{32}O_2$), so erhielt diese Vermutung durch die Elementaranalyse und fernerhin auch durch die Titration der Säure mit $^1/_{10}$ N-Natronlauge ihre Bestätigung.

Die Verbrennung der über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Säure im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd ergab folgende Werte:

1. 0,1502 g lieferten 0,4116 g CO_2 und 0,1732 g H_2O.
2. 0,2012 g „ 0,5532 g CO_2 „ 0,2286 g H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel:	$C_{16}H_{32}O_2$:
Kohlenstoff	74,73	74,98	74,86	75,00
Wasserstoff	12,81	12,62	12,71	12,50
Sauerstoff	12,46	12,40	12,43	12,50

Zur Ermittelung der Molekulargröße wurden 0,2038 g Säure in alkoholischer Lösung unter zeitweiligem Erwärmen auf dem Wasserbade mit $^1/_{10}$ N-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator direkt titriert.

Es waren hierzu 7,85 cc $^1/_{10}$ N-Natronlauge 0,018055 g metallisches Natrium erforderlich.

Unter der Annahme einer einbasischen Säure berechnet sich hiernach das Molekulargewicht gemäß der Gleichung:

$$0{,}018055 : 0{,}2038 = 23 : x;\ x = 259{,}6$$

	Gefunden:	Ber. für $C_{16}H_{32}O_2$:
Mol.-Gew.:	259,6	256

Als Produkte länger fortgesetzter Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cyklogallipharsäure in alkalischer Lösung entsteht sonach neben Acroleïn und n-Buttersäure an Stelle der Cyklomesogallipharsäure

Gallipharsäure ($C_{16}H_{32}O_2$),

deren Schmelzpunkt jedoch nicht schon bei 54°[1]), sondern in völlig reinem Zustande erst bei 57°,5 liegt. Obige frühere Angabe dürfte auf die Gegenwart geringer Mengen der von mir neben Gallipharsäure als weiteres Oxydationsprodukt der Cyklogallipharsäure nachgewiesenen Gallipinsäure[2]) mit dem Schmelzpunkt 49° in der von Schelle zur Schmelzpunktbestimmung benutzten Gallipharsäure zurückzuführen sein.

4. Verhalten der Cyklogallipharsäure gegen Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade.

Wie bereits eingangs erwähnt, entsteht bei der Oxydation der Cyklogallipharsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung neben Buttersäure, Oxalsäure und Glyzerin: Gallipharsäure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{32}O_2$.

Abgesehen davon, daß eine eingehende Untersuchung dieser Fettsäure sowohl hinsichtlich ihrer Eigenschaften, wie ihres allgemeinen und besonderen Verhaltens und ihrer Salze bisher noch ausstand, erschien eine nähere und möglichst quantitative Verfolgung des Reaktionsverlaufs auch noch deshalb von besonderem Interesse, weil die bisher erzielte Ausbeute an Gallipharsäure stets nur einige wenige Prozente der theoretisch zu erwartenden Menge betrug.

Zur Gewinnung der Gallipharsäure werden nach Kunz-Krause und Schelle 50 g Cyklogallipharsäure auf dem Wasserbade mit 60 g kristallisiertem Natriumkarbonat in wässriger Lösung verseift und hierauf 125 g Kaliumpermanganat, in 3750 g Wasser gelöst, allmählich zugegeben. Nach vollständiger Entfärbung wird das abgeschiedene Mangansuperoxyd abgesaugt und das hellgelb gefärbte Filtrat mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Der hierbei entstehende gelbliche, flockige, nach Buttersäure riechende Niederschlag wird auf dem Filter so lange mit Wasser gewaschen, als das Filtrat noch sauer reagiert. Nach dem Trocknen stellt das Oxydationsprodukt ein gelbliches, fettig anzufühlendes, geruchloses Pulver dar, welches nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zunächst noch schwach gelblich gefärbte, bei 54° schmelzende Nadeln bildet.[3])

Da dieser Arbeitsgang, wie schon erwähnt, stets nur eine auffällig geringe Ausbeute an Gallipharsäure ergab, so lag die Vermutung

---

[1]) J. prakt. Chemie **69** (1904), S. 422, Arch. Pharm., **242** (1904), S. 282.
[2]) Vgl. S. 33.
[3]) Vgl. das oben angeführte.

nahe, daß der größte Teil der entstandenen Gallipharsäure durch Adsorption vom Manganschlamm zurückgehalten wird. Durch andauernde Extraktion des getrockneten Manganschlammes mit Alkohol am Rückflußkühler gelang es in der Tat, die Ausbeute an Gallipharsäure, die vom Mangansuperoxyd in Form ihrer Alkalisalze zurückgehalten wird, noch erheblich zu erhöhen.

Von besonderem Interesse ist hierbei der weitere Umstand, daß nach dem Abdestillieren des Alkohols der Destillationsrückstand eine tief braunrote Farbe besitzt und einen ausgesprochen orangeartigen Geruch verbreitet.

Aus diesem Rückstand kann die Gallipharsäure durch Ausfällen mit Salzsäure in der vorbeschriebenen Weise gewonnen werden.

Die derart gewonnene Säure ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Die Verbrennung der über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Säure im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd lieferte folgende Werte:

1. 0,2375 g gaben 0,6444 g CO_2 und 0,2738 g H_2O
2. 0,1765 g „ 0,4813 g CO_2 „ 0,2050 g H_2O
3. 0,2372 g „ 0,6438 g CO_2 „ 0,2696 g H_2O

Hieraus berechnen sich folgende Prozentwerte:

Gefunden:	I.	II.	III.	Mittel:
Kohlenstoff	74,00	74,37	74,02	74,13 %
Wasserstoff	12,81	12,90	12,63	12,78 %
Sauerstoff	13,19	12,73	13,35	13,09 %

Gefunden:	Ber. für $C_{16}H_{32}O_2$:	Ber. für $\begin{cases} 25\,\% \ C_{14}H_{28}O_2 \\ 75\,\% \ C_{16}H_{32}O_2 \end{cases}$:
Kohlenstoff 74,13	75,00	74,68 %
Wasserstoff 12,78	12,50	12,45 %
Sauerstoff 13,09	12,50	12,87 %

Die gefundenen Werte entsprachen sonach in keiner Weise der von Kunz-Krause und Schelle für die Gallipharsäure ermittelten Zusammensetzung $C_{16}H_{32}O_2$, wohl aber annähernd einem Gemisch aus 25 % einer Säure $C_{14}H_{28}O_2$ und 75 % einer Säure $C_{16}H_{32}O_2$.

Daß hier in der Tat ein sogenanntes entektisches Gemenge zweier Fettsäuren mit einem glatten Schmelzpunkt vorlag, bewiesen die Analysen des Natrium- und Silbersalzes.

Das Natriumsalz, durch Neutralisieren der alkoholischen Lösung der Säure mit $^1/_2$ N-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator erhalten, kristallisiert aus der verdünnten alkoholischen Lösung in Nadeln, die, im Vakuumexsikkator getrocknet, noch nicht bei 200° schmelzen.

Der Natriumgehalt des bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes wurde durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure als Natriumsulfat bestimmt.

0,1652 g hinterließen 0,0440 g Na_2SO_4 = 8,63 % Na

	Gefunden:	Ber. f. $C_{16}H_{31}O_2Na$:	Ber. f. { 25 % $C_{14}H_{27}O_2Na$ / 75 % $C_{16}H_{31}O_2Na$ }:
Na	8,63	8,28	8,51 %

Der Silbergehalt des durch Fällen der neutralen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat erhaltenen Silbersalzes erwies sich ebenfalls als zu hoch.

0,2521 g hinterließen beim Glühen im Porzellantiegel 0,0776 g = 30,78 % metallisches Silber.

	Gefunden:	Ber. f. $C_{16}H_{31}O_2Ag$:	Ber. f. { 25 % $C_{14}H_{27}O_2Ag$ / 75 % $C_{16}H_{31}O_2Ag$ }:
Ag	30,78	29,73	30,38

Eine Trennung der beiden Fettsäuren gelang schließlich durch fraktioniertes Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol.

Die zuerst sich abscheidenden Nadeln wurden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und aus Aceton in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. Diese Säure sintert bei 56°,5 und schmilzt glatt bei 57°,5. Der Erstarrungspunkt liegt bei 55°,75

Die Verbrennung der über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Säure im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd ergab folgende Werte.

1. 0,1020 g lieferten 0,2796 g CO_2 und 0,1162 g H_2O
2. 0,1774 g „ 0,4874 g CO_2 „ 0,2030 g H_2O

Hieraus berechnen sich die Prozentwerte:

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	Mittel:	$C_{16}H_{32}O_2$:
Kohlenstoff	74,76	74,93	74,85	75,00
Wasserstoff	12,66	12,71	12,68	12,50
Sauerstoff	12,58	12,36	12,47	12,50

Dieses Resultat fand seine Bestätigung durch Titration der Säure mit $^1/_{10}$ N-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator.

0,1178 g Säure in alkoholischer Lösung wurden unter beständigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit $^1/_{10}$ N-Natronlauge verseift. Es wurden bis zur bleibenden Rotfärbung, d. h. zur Sättigung von 0,1178 g Gallipharsäure, verbraucht 4,26 cc $^1/_{10}$ N-Natronlauge (Wirkungswert 9,29) = 0,01055 g metall. Natrium.

Da die Gallipharsäure zu den einbasischen Säuren gehört, so berechnet sich das Molekulargewicht:

$$0{,}01055 : 0{,}1178 = 23 : x;\ x = 256{,}8.$$

Die zweite Bestimmung lieferte folgende Werte:

0,1895 g Säure verbrauchten zur Sättigung 6,8 cc $^1/_{10}$ N-Natronlauge (Wirkungswert 9,29) = 0,016835 g metallisches Natrium.

$$0{,}016835 : 0{,}1895 = 23 : x;\ x = 258{,}9.$$

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	Mittel:	$C_{16}H_{32}O_2$:
Mol.-Gew.	256,8	258,9	257,85	256

Salze der Gallipharsäure.

Allgemeines über Darstellung und Eigenschaften.

Die Salze der Gallipharsäure zeigen wie diejenigen der meisten Fettsäuren die charakteristische Erscheinung der hydrolytischen Spaltung.

Verdünnt man die konzentrierte wässrige Lösung eines neutralen Alkali-Gallipharates mit mehr Wasser, so tritt alsbald unter gleichzeitiger Bildung von saurem Salz alkalische Reaktion ein.

Die gallipharsauren Salze neigen in ganz besonderem Grade zur hydrolytischen Spaltung, so daß die Darstellung der neutralen Salze zunächst nicht unerhebliche Schwierigkeiten verursachte. Bei Anwesenheit einer selbst verhältnismäßig geringen Menge Wasser tritt bereits Dissoziation ein, so daß es erst durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Säure mit der aequimolekularen Menge Alkali in alkoholischer Lösung und nachherigem Eindampfen bzw. Kristallisation gelingt, die neutralen Alkalisalze zu erhalten.

Da die Alkalisalze der Gallipharsäure in Wasser wie in Alkohol löslich, die Salze der Alkali-Erd- und der Schwermetalle dagegen in beiden Lösungsmitteln unlöslich sind, so wurde bei der Darstellung der neutralen Salze dieser letzteren beiden Metallgruppen in der Weise verfahren, daß die konzentrierte wässrige Lösung eines neutralen Alkali-Gallipharates (— am besten eignet sich wegen seiner geringen Neigung zur Dissoziation das Natriumsalz —) mit der aequimolekularen Menge des betreffenden Metallsalzes in wässriger Lösung in der Kälte gefällt wurde. Es empfiehlt sich jedoch, auch bei der Darstellung der Alkali-Erd- und der Schwermetallsalze zur Verhütung einer etwaigen Dissoziation die Fällungen bei Gegenwart von Alkohol oder in konzentrierten Lösungen vorzunehmen.

Trotz ihres einbasischen Charakters vermag die Gallipharsäure, wie dies von den übrigen Fettsäuren ebenfalls bekannt ist, neben den neutralen auch saure Salze zu bilden.

Zu den sauren Alkali-Gallipharaten gelangte ich in der Weise, daß die Säure in Wasser suspendiert und mit der aequimolekularen Menge Alkali auf dem Wasserbade unter gelindem Erwärmen verseift wurde. Beim Verdünnen der Lösung mit Alkohol schied sich das saure Alkalisalz in perlmutterglänzenden Kristallschüppchen aus.

Mit Hilfe des sauren Kaliumsalzes gelang es leicht, die sauren Salze des Calciums, Baryums, Cadmiums usw. darzustellen.

Die wässrigen Lösungen sowohl der neutralen, wie der sauren Salze der Gallipharsäure schäumen beim Schütteln stark und erstarren bei genügender Konzentration zu einem Seifenleim: ein Verhalten, das, wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, auch den Salzen der Cyklogallipharsäure eigen ist. [1])

I. Die Alkali-Gallipharate.

1. **Das Kaliumsalz.**

$C_{16}H_{31}O_2K$.

Zu seiner Darstellung wurden aequivalente Mengen Gallipharsäure und Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung unter Erwärmen im Wasserbade auf etwa 60 ° verseift. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das neutrale Salz in Prismen oder kleinen Kristalldrusen aus, die nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator noch nicht bei 200 ° schmelzen.

Das Salz ist in Wasser zu einer seifenleimähnlichen Flüssigkeit löslich, die sich beim Erwärmen sofort vorübergehend klärt.

Aus der konzentrierten wässrigen Lösung fällt beim Verdünnen mit mehr Wasser das saure Kaliumsalz in perlmutterglänzenden Schüppchen aus, während freies Alkali in Lösung bleibt.

Das neutrale Kaliumsalz enthält kein Kristallwasser.

Der Kaliumgehalt wurde durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure als Kaliumsulfat bestimmt.

1. 0,2404 g lieferten 0,0720 g K_2SO_4 = 13,45 % K
2. 0,3811 g „ 0,1118 g „ = 13,15 % „

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	Mittel:	$C_{16}H_{31}O_2K$:
K	13,45	13,15	13,30	13,29

2. **Das saure Kaliumsalz.**

$C_{16}H_{31}O_2K \cdot C_{16}H_{32}O_2$.

Dieses Salz wurde nach dem eingangs beschriebenen Verfahren dargestellt, indem aequivalente Mengen Gallipharsäure und Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbade in wässriger Lösung verseift wurden. Auf genügenden Zusatz von Alkohol fällt das saure Kaliumsalz in

[1]) I. prakt. Chemie **75** (1907), S. 308, Arch. Pharm. **245** (1907), S. 30.

winzig kleinen, schön perlmutterglänzenden Schüppchen aus, die, durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und über Schwefelsäure getrocknet, bei 103° schmelzen, bei 96° erstarren.

Das saure Kaliumsalz ist ebenfalls kristallwasserfrei.

Der Kaliumgehalt wurde mit dem im Wassertrockenschrank bis zum konstanten Gewicht getrockneten Salz durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure als Kaliumsulfat bestimmt.

1. 0,3296 g lieferten 0,0516 g K_2SO_4 = 7,03 % K
2. 0,5816 g „ 0,0941 g „ = 7,27 % „

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	Mittel:	$C_{16}H_{31}O_2K \cdot C_{16}H_{32}O_2$:
K	7,03	7,27	7,15	7,11 %

3. **Das Natriumsalz**

$C_{16}H_{31}O_2Na$

wurde in analoger Weise durch Verseifen aequimolekularer Mengen Gallipharsäure in alkoholischer Lösung und Natriumhydroxyd im Wasserbade gewonnen. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich das Natriumsalz zunächst gallertartig ab, wie dies u. a. auch vom palmitinsauren Natrium bekannt ist[1]), erstarrt aber bald zu kleinen Kristalldrusen. Es ist in Wasser und Alkohol löslich. Die wässrige Lösung neigt weniger als die des Kaliumsalzes zur Dissoziation. Der Schmelzpunkt liegt über 200°.

Das Natriumsalz enthält kein Kristallwasser.

Der Natriumgehalt wurde mit dem bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salze durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure als Natriumsulfat bestimmt.

1. 0,2261 g lieferten 0,0569 g Na_2SO_4 = 8,16 % Na
2. 0,3016 g „ 0,0744 g „ = 8,00 % „

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	Mittel:	$C_{16}H_{31}O_2Na$:
Na	8,16	8,00	8,08	8,28 %

II. Die Gallipharate der Alkali-Erd- und der Schwermetalle.

4. **Das Calciumsalz**

$(C_{16}H_{31}O_2)_2Ca$

wurde durch Fällen der konzentrierten wässrigen Lösung des neutralen Natriumsalzes mit der aequimolekularen Menge Calciumchlorid in wässriger Lösung als weißer, flockiger Niederschlag erhalten.

[1]) Heintz, Ann. Chem. Pharm. **88**, S. 298.

Das Calciumgallipharat bildet ein weißes, amorphes Pulver, das nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 160° zu sintern beginnt, bei etwa 170° eine dunklere Färbung annimmt und bei weiterem Erhitzen unter Zersetzung schmilzt.

Der Calciumgehalt des bei 100° getrockneten Salzes wurde durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure als Calciumsulfat bestimmt.

1. 0,1568 g lieferten 0,0394 g $CaSO_4$ = 7,39 % Ca
2. 0,2118 g „ 0,0521 g „ = 7,23 % „

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	Mittel:	$(C_{16}H_{31}O_2)_2Ca$:
Ca	7,39	7,23	7,31	7,28 %

5. Das saure Calciumsalz

$(C_{16}H_{31}O_2)_2Ca \cdot (C_{16}H_{32}O_2)_2$

wurde durch Fällen der wässrigen Lösung des sauren Kaliumsalzes mit einer ebenfalls wässrigen Lösung von Calciumchlorid im Ueberschuß als weißer, amorpher Niederschlag erhalten.

Das saure Calciumsalz stellt nach dem Trocknen ein weißes, amorphes Pulver dar, das bei 83° sintert und bei 87° glatt schmilzt. Der Erstarrungspunkt liegt bei 77°,5.

Der Calciumgehalt wurde wie beim neutralen Salz bestimmt.

1. 0,2092 g lieferten 0,0290 g $CaSO_4$ = 4,08 % Ca
2. 0,1892 g „ 0,0256 g „ = 3,98 % „
3. 0,1560 g „ 0,0210 g „ = 4,01 % „

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	Mittel:	$(C_{16}H_{31}O_2)_2Ca \cdot (C_{16}H_{32}O_2)_2$:
Ca	4,08	3,98	4,01	4,02	3,77 %

6. Das Baryumsalz.

$(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$.

Dieses Salz wurde durch Ausfällen der konzentrierten Lösung des neutralen Natriumsalzes mit der aequimolekularen Menge kristallisiertem Baryumchlorid ($BaCl_2 + 2H_2O$) in wässriger Lösung als weißer, amorpher Niederschlag erhalten.

Das neutrale Baryumgallipharat zersetzt sich beim Erhitzen im Kapillarröhrchen bei etwa 160° unter Gelbfärbung.

Der Baryumgehalt wurde durch Abrauchen des bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes mit konzentrierter Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt.

1. 0,2056 g lieferten 0,0736 g $BaSO_4$ = 21,07 % Ba
2. 0,2952 g „ 0,1074 g „ = 21,41 % „

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	Mittel:	$(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$:
Ba	21,07	21,41	21,24	21,20 %

7. Das saure Baryumsalz

$$(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba \cdot (C_{16}H_{32}O_2)_2$$

wurde durch Fällen der konzentrierten Lösung des sauren Kaliumsalzes mit einer wässrigen Lösung von Baryumchlorid im Ueberschuß als weißer Niederschlag erhalten. Es bildet nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein weißes, amorphes Pulver, das bei 87° sintert und bei 98° ohne Zersetzung zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmilzt.

Der Baryumgehalt wurde, wie beim neutralen Salz angegeben, bestimmt.

1. 0,2366 g lieferten 0,0466 g $BaSO_4$ = 11,59 % Ba
2. 0,3072 g „ 0,0602 g „ = 11,53 % „
3. 0,1168 g „ 0,0238 g „ = 11,99 % „

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	Mittel:	$(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba \cdot (C_{16}H_{32}O_2)_2$:
Ba	11,59	11,53	11,99	11,70	11,84 %

8. Das Cadmiumsalz

$$(C_{16}H_{31}O_2)_2Cd$$

wurde analog der Darstellung der neutralen Salze der Erd-Alkalimetalle durch Fällen mit der aequimolekularen Menge Cadmiumsulfat ($3CdSO_4 + 8H_2O$) als amorpher, weißer Niederschlag erhalten.

Das im Vakuumexsikkator getrocknete Salz beginnt bei 100° zu sintern und schmilzt zwischen 125° und 140° zu einer gelblichen Flüssigkeit.

Das Cadmium wurde [nach der von Barth und Hlasiwetz beschriebenen Methode[1]] als Oxyd durch wiederholtes Abrauchen des Salzes mit rauchender Salpetersäure und Glühen des Rückstandes bis zum konstanten Gewicht bestimmt.

1. 0,1464 g lieferten 0,0304 g CdO = 18,17 % Cd
2. 0,2432 g „ 0,0501 g „ = 18,05 % „

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	Mittel:	$(C_{16}H_{31}O_2)_2Cd$:
Cd	18,17	18,05	18,11	18,04 %

[1]) Ann. Chem. Pharm. **122**, 104.

9. **Das saure Cadmiumsalz**

$(C_{16}H_{31}O_2)_2Cd \cdot (C_{16}H_{32}O_2)_2$

durch Fällen der konzentrierten Lösung des sauren Kaliumsalzes mit Cadmiumsulfatlösung im Ueberschuß erhalten, bildet nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator ein weißes, amorphes Pulver, das bei 93° zu sintern beginnt und bei 98°,5 ohne Zersetzung schmilzt. Der Erstarrungspunkt liegt bei 97°.

Das Cadmium wurde in der vorbeschriebenen Weise als Cadmiumoxyd bestimmt.

1. 0,1479 g lieferten 0,0169 g CdO = 10,00 % Cd
2. 0,1438 g „ 0,0165 g „ = 10,02 % „

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	Mittel:	$(C_{16}H_{31}O_2)_2Cd \cdot (C_{16}H_{32}O_2)_2$:
Cd	10,00	10,02	10,01	9,90 %

10. **Das Silbersalz.**

$C_{16}H_{31}O_2Ag$

Zur Darstellung dieses Salzes wurden aequivalente Mengen Gallipharsäure und Natriumhydroxyd in absolut alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator verseift. Durch Ausfällen der noch warmen Lösung mit der berechneten Menge Silbernitrat in konzentrierter wässriger Lösung wird das Silbersalz als weißer, flockiger Niederschlag erhalten, der, vor Licht geschützt, abfiltriert und zunächst mit Alkohol, dann mit heißem Wasser ausgewaschen wurde.

Das Salz stellt nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator ein amorphes, weißes, fettig anzufühlendes, nur wenig lichtempfindliches Pulver dar. Bei etwa 115° tritt Zersetzung unter Gelbfärbung ein.

1. 0,2120 g hinterließen beim Glühen im Porzellantiegel 0,0626 g metallisches Silber 29,53 % Ag.
2. 0,1877 g hinterließen 0,0556 g metallisches Silber = 29,62 % Ag.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	Mittel:	$C_{16}H_{31}O_2Ag$:
Ag	29,53	29,62	29,58	29,73 %

11. **Das saure Silbersalz**

$2\,C_{16}H_{31}O_2Ag \cdot C_{16}H_{32}O_2$

entsteht beim Versetzen der wässrigen Lösung des sauren Kaliumsalzes mit wässriger Silbernitratlösung im Ueberschuß.

Das als amorpher Niederschlag erhaltene Salz stellt nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein weißes, zum Unterschied von dem neutralen Silbergallipharat überhaupt nicht lichtempfindliches Pulver dar, das erst bei 142° sintert und bei weiterem Erhitzen unter Braunfärbung Zersetzung erleidet.

1. 0,1124 g hinterließen beim Glühen im Porzellantiegel 0,0245 g metallisches Silber = 21,79 % Ag.

2. 0,1932 g hinterließen beim Glühen 0,0420 g metallisches Silber = 21,74 % Ag.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	Mittel:	$2\,C_{16}H_{31}O_2Ag \cdot C_{16}H_{32}O_2$:
Ag	21,79	21,74	21,77	21,96 %

Wie aus diesen analytischen Befunden hervorgeht, wird nach dem oben mitgeteilten Verfahren ein Salz erhalten, das auf zwei Moleküle neutrales Salz nur ein Molekül Galliphar-säure enthält.

Dieses Verhalten dürfte seine Erklärung in dem Umstande finden, daß das Silber mehr als die übrigen Schwermetalle das Bestreben besitzt, neutrale Salze zu bilden.

12. **Das Kupfersalz**

$(C_{16}H_{31}O_2)_2\,Cu$

wurde durch Fällen der konzentrierten Lösung des neutralen Natriumsalzes mit der aequivalenten Menge Kupfersulfat als flockiger, grüner Niederschlag erhalten. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz schmilzt noch nicht bei 200°.

Das Kupfer wurde als Kupferoxyd durch Veraschen des im Wassertrockenschrank getrockneten Salzes und mehrmaliges Abrauchen des hinterbliebenen Kupferoxydes mit Salpetersäure bestimmt.

0,3401 g gaben 0,0456 g CuO = 10,71 % Cu

	Gefunden:	Ber. für $(C_{16}H_{31}O_2)_2\,Cu$:
Cu	10,71	11,15 %

13. **Das saure Kupfersalz**

$(C_{16}H_{31}O_2)_2\,Cu \cdot C_{16}H_{32}O_2$

durch Versetzen der wässrigen Lösung des sauren Kaliumsalzes mit Kupfersulfatlösung im Ueberschuß erhalten, stellt nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator ein amorphes, grünes Pulver dar, das bei 98° schmilzt.

Das Kupfer wurde in der vorbeschriebenen Weise als Kupferoxyd bestimmt.

0,1958 g gaben 0,0186 g CuO = 7,59 % Cu.

Gefunden:	Ber. für $\underbrace{(C_{16}H_{31}O_2)_2Cu \cdot C_{16}H_{32}O_2}$:
Cu 7,59	7,71 %

14. Das Ferrisalz

$(C_{16}H_{31}O_2)_3Fe$

entsteht beim Fällen der konzentrierten Lösung des neutralen Natriumsalzes mit der aequimolekularen Menge Ferrichlorid in wässriger Lösung.

Das Ferrisalz bildet nach dem Trocknen ein amorphes, hellrötliches Pulver, das bei 75° sintert und bei 78° zu einer dunkelrotbraunen Flüssigkeit schmilzt.

Der Eisengehalt des Salzes wurde durch Verglühen und mehrmaliges Abrauchen des Rückstandes mit konzentrierter Salpetersäure als Ferrioxyd bestimmt.

1. 0,1776 g gaben 0,0174 g Fe_2O_3 = 6,86 % Fe
2. 0,2245 g „ 0,0216 g „ 6,73 % „

	Gefunden: I.	II.	Mittel:	Berechnet für $Fe\begin{cases}C_{16}H_{31}O_2\\C_{16}H_{31}O_2\\C_{16}H_{31}O_2\end{cases}$:
Fe	6,86	6,73	6,80	6,85 %

15. Das Bleisalz.

Die von Kunz-Krause und Richter bei der Darstellung des Bleisalzes der Cyklogallipharsäure gewonnenen Erfahrungen[1]) haben gezeigt, daß diese Säure zur Bildung sogenannter basischer Salze neigt: eine Beobachtung, die ich auch hinsichtlich der Gallipharsäure bestätigen konnte.

Dementsprechend ist es mir selbst unter Einhalten der für die Darstellung der neutralen Salze dieser Säure oben mitgeteilten Kautelen, wie unter Verwendung genau aequimolekularer Mengen Natriumgallipharat und Bleiacetat unter Zusatz von Alkohol nicht gelungen, das normale Bleisalz

$$\begin{matrix}C_{15}H_{31}COO\\C_{15}H_{31}COO\end{matrix}\!\!>\!Pb$$

zu erhalten.

---

[1]) J. prakt. Chemie **75** (1907), S. 314, Arch. Pharm. **245** (1907), S. 35.

Bei der Darstellung wurde in der Weise verfahren, daß die konzentrierte wässrige Lösung des neutralen Natriumsalzes mit der aequivalenten Menge neutralem Bleiacetat unter Zusatz von Alkohol gefällt wurde.

Es entstand ein weißer, flockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator ein amorphes Pulver bildete, das sich beim Erhitzen über 170° unter Gelbfärbung zersetzt.

Der Bleigehalt wurde durch wiederholtes Abrauchen des bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes mit konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure als Bleisulfat bestimmt.

1. 0,1482 g lieferten 0,0660 g Pb SO_4 = 30,41 % Pb.
2. 0,2310 g „ 0,1050 g „ = 31,04 % „
3. 0,1488 g „ 0,0668 g „ = 30,66 % „

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	Mittel:
Pb	30,41	31,04	30,66	30,70

	Berechnet für:	
	$C_{15}H_{31}COO$ > Pb	$10(C_{16}H_{31}O_2)_2Pb \cdot Pb(OH)_2$:
	$C_{15}H_{31}COO$ > Pb	
Pb	28,84	30,69 %

Die Zusammensetzung des nach obigem Verfahren gewonnenen Bleisalzes würde sonach annähernd derjenigen des normalen Bleigallipharates entsprochen haben.

Aufarbeitung der nach Abtrennung der Gallipharsäure hinterbliebenen Mutterlaugen.

Die bei der Kristallisation der Gallipharsäure erhaltenen Mutterlaugen wurden auf dem Wasserbade eingedampft. Die konzentrierte alkoholische Lösung stellte eine gelbgefärbte Flüssigkeit dar, die sich beim Stehen in der Kälte in ein schweres, gelbes Oel und eine heller gefärbte alkoholische Lösung sonderte. Eine oberflächliche Trennung beider Produkte wurde zunächst durch wiederholtes Schütteln mit Alkohol im Scheidetrichter erzielt. Da sich jedoch bei längerem Stehen aus dem Oel fortgesetzt weiße Kristallaggregate abschieden, so wurde die konzentrierte alkoholische Lösung des Oeles in eine Kältemischung gestellt, wobei das Oel zu einem schwach gelb gefärbten Kristallkuchen erstarrte, der durch Absaugen bei niederer Temperatur von der alkoholischen Lösung getrennt werden konnte.

Die derart erhaltenen Kristalle schmelzen bei 35° zu einem gelbbraunen, schon bei dieser Temperatur, mehr noch beim weiteren Erwärmen ausgesprochen orangenartig riechenden Oel mit schön olivgrüner Fluoreszenz.

Beim Erhitzen auf 250° im Schwefelsäurebade färbt sich das Oel dunkelrotbraun und zersetzt sich bei 280°, ohne zu sieden.

Die alkoholische Lösung der Kristalle besitzt saure Reaktion, hinterläßt beim Verdunsten auf Papier einen Fettfleck und gibt mit Ferrichlorid eine charakteristisch bordeauxrote Färbung. Wasser scheidet daraus eine weiße, kristallinische Masse ab.

Der Körper ist in Aetzalkalien und in Ammoniak löslich. In der Lösung des neutralen Ammoniumsalzes bewirkt Silbernitrat einen weißen, flockigen Niederschlag; in der Lösung des Natriumsalzes entsteht auf Zusatz von Eisenchlorid eine rotorangefarbene Fällung.

Dieses gesamte Verhalten wies darauf hin, daß auch dieser zweite, neben der Gallipharsäure auftretende Spaltling der Cyklogallipharsäure wie jene den Charakter einer Carbonsäure besitzt.

Trotz der außerordentlich geringen Ausbeute, in der mir dieses Oxydationsprodukt der Cyklogallipharsäure zur Verfügung stand, war es doch möglich, eine Verbrennung sowohl des reinen Körpers wie der Silberverbindung auszuführen.

Das durch Fällen der neutralen Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat erhaltene Silbersalz stellt ein weißes, außerordentlich lichtempfindliches und daher leicht zur Zersetzung neigendes Pulver dar, das aber trotzdem mit Erfolg durch Bestimmung des Silbergehaltes zu einer vorläufigen Ermittlung der Molekulargröße der freien Säure verwendet werden konnte.

0,3410 g hinterließen beim Glühen im Porzellantiegel 0,0598 g = 17,54 % metallisches Silber.

Hieraus würde sich, unter der Annahme, daß eine einbasische Säure vorliegt, für die freie Säure nach der Gleichung:

$$17{,}54 : 100 = 107{,}9 : y;$$
$$x = y \cdot \frac{107{,}9}{17{,}54 - 1}; \quad x = 508{,}3$$

(Mol.-Gew.) (Ag) (H)

das Molekulargewicht 508,3 ergeben.

Die Verbrennung des über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Silbersalzes im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd ergab folgende Werte:

0,1684 g lieferten 0,0300 g Ag, 0,3676 g CO_2 und 0,1486 g H_2O.

Hieraus berechnet sich folgende prozentische Zusammensetzung:

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	Mittel:	$C_{30}H_{59}O_5Ag$:
Kohlenstoff	59,53	—	59,53	59,31
Wasserstoff	9,80	—	9,80	9,72
Sauerstoff	12,86	—	12,99 [1])	13,18
Silber	17,81	17,54	17,68	17,79

[1]) Umgerechnet auf den Mittelwert der beiden Ag-Bestimmungen.

Die Verbrennung der freien Säure lieferte folgende Werte:

0,3040 g ergaben 0,8032 g CO_2 und 0,3270 g H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{30}H_{60}O_5$:
Kohlenstoff	72,06	72,00
Wasserstoff	11,95	12,00
Sauerstoff	15,99	16,00

Die auf Grund der Silberbestimmung und durch die Verbrennung des Silbersalzes ermittelte Molekulargröße der freien Säure, wie deren Charakter als einer einbasischen Säure erhielt eine weitere Bestätigung durch deren direkte Titration mit $^1/_2$ N-Kalilauge.

0,2802 g der Säure erforderten bei der Titration mit $^1/_2$ N-Kalilauge in alkoholischer Lösung unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator 1,15 cc $^1/_2$ N-Kalilauge = 0,022425 g metallisches Kalium.

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht der freien Säure nach der Gleichung:

$$0{,}022425 : 0{,}2802 = 39 : x;\ x = 487{,}3.$$

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	Mittel:	$C_{30}H_{60}O_5$:
Mol.-Gew.	508,3	487,3	497,8	500

Für zwei der im Molekül dieser Säure vorhandenen fünf Sauerstoffatome ist sonach mit dem Nachweis einer Carboxylgruppe die Art der Bindung bewiesen.

Betreffs der drei anderen Sauerstoffatome dürfte zunächst an das Vorhandensein dreier Hydroxylgruppen zu denken sein: eine Annahme, die in der charakteristischen Eisenchlorid-Reaktion einen Stützpunkt findet.

Ob nun aber dieses interessante Oxydationsprodukt der Cyklogallipharsäure, dessen Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O_5$ entspricht, und das vorläufig als Polycyklopharsäure unterschieden sein mag, tatsächlich als eine Oxycarbonsäure, und zwar als eine einbasisch vieratomige Säure mit der partiell aufgelösten Formel:

$$C_{29}H_{59}O_3 \cdot COOH$$

bzw.

$$C_{29}H_{56}\begin{matrix}COOH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}$$

anzusprechen ist, oder ob in diesem Produkt eine sogenannte cyklische Terpensäure, d. h. eine jener Säuren vorliegt, die künstlich vielfach schon dargestellt werden konnten, als pflanzliche Stoffwechselprodukte jedoch noch nicht bekannt sind, ließ sich bis jetzt wegen der geringen Ausbeute noch nicht feststellen, und muß einem späteren, eingehenden Studium vorbehalten bleiben.

Die Gallipinsäure.

Die bei der Reinigung des Oeles erhaltenen, schwach gelb gefärbten Mutterlaugen konnten durch Erwärmen mit Tierkohle am Rückflußkühler leicht entfärbt werden.

Der Verdampfungsrückstand der alkoholischen Filtrate war farblos. Die durch mehrfaches Umkristallieren aus verdünntem Alkohol erhaltenen Prismen schmolzen glatt bei 49 °. Die alkoholische Lösung reagiert sauer. In derselben bewirkt Eisenchlorid nur Gelbfärbung. Die Substanz ist sonach sauerstoffhaltig. In verdünnten Alkalien ist der Körper löslich. Silbernitrat erzeugt in der neutralen Lösung des Natriumsalzes einen weißen, flockigen Niederschlag.

Die alkoholische Lösung hinterläßt beim Verdunsten auf Papier einen Fettfleck.

Brom wird nicht addiert.

Damit schien auch für dieses weitere Oxydationsprodukt der Cyklogallipharsäure der Charakter einer Fettsäure angedeutet.

Die Verbrennung der über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Säure im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd ergab folgende Werte:

1. 0,1463 g lieferten 0,3942 g CO_2 und 0,1662 g H_2O
2. 0,2923 g „ 0,7875 g „ „ 0,3324 g „

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	Mittel:	$C_{14}H_{28}O_2$:
Kohlenstoff	73,49	73,48	73,485	73,70
Wasserstoff	12,62	12,63	12,625	12,30
Sauerstoff	13,89	13,89	13,890	14,00

Aus diesen Zahlen ergibt sich für diese Säure die Formel $C_{14}H_{28}O_2$, der das Molekulargewicht 228 entsprechen würde.

Die Titration bestätigte diesen Befund.

0,1864 g Säure wurden in alkoholischer Lösung, unter bisweiligem Erwärmen auf dem Wasserbade und unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator, mit $^1/_{10}$ N-Natronlauge verseift. Zur Sättigung waren 8,2 cc $^1/_{10}$ N-Natronlauge 0,01886 g metallisches Natrium erforderlich.

Unter der Voraussetzung, daß eine einbasische Säure vorliegt, berechnet sich das Molekulargewicht gemäß der Gleichung:

$$0{,}01886 : 0{,}1864 = 23 : x;\ x = 227{,}3.$$

	Gefunden:	Ber. für $C_{14}H_{28}O_2$:
Mol.-Gew.	227,3	228

Das Silbersalz wurde durch Fällen der neutralen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat als weißer, flockiger Niederschlag erhalten, der sich selbst im Dunkeln nach und nach bräunt.

Obwohl wegen dieser Veränderlichkeit dem ermittelten Silbergehalte nur eine bedingte Beweiskraft zugesprochen werden darf, so zeigen die gefundenen Daten doch eine hinreichende Annäherung an die theoretischen Werte, wie sie sich für eine einbasische Säure der Formel $C_{14}H_{28}O_2$ berechnen.

0,2446 g hinterließen beim Glühen im Porzellantiegel 0,0760 g = 31,07 % metallisches Silber.

	Gefunden:	Ber. für $C_{14}H_{27}AgO_2$:
Ag	31,07	32,24

Auf Grund der Elementaranalyse, der Bestimmung der Molekulargröße, wie der Analyse des Silbersalzes darf auch dieses Oxydationsprodukt der Cyklogallipharsäure, wie die Gallipharsäure, als eine wirkliche, nach der allgemeinen Formel

$$C_nH_{2n}O_2 \text{ bzw. } C_nH_{2n+1} \cdot COOH$$

zusammengesetzte, das zweitniedrige Homologe der Gallipharsäure ($C_{16}H_{32}O_2 = C_{15}H_{31} \cdot COOH$) darstellende Fettsäure, und zwar als eine

Tetradecylsäure $C_{14}H_{28}O_2$ oder

Tridekancarbonsäure $C_{13}H_{27} \cdot COOH$ angesprochen werden.

Da nun von Säuren der Formel $C_{14}H_{28}O_2$ zurzeit erst drei:

1. die Myristinsäure[1]) mit dem Schmelzpunkt 53°,8;
2. die flüssige Tridekan — 6 — Carbonsäure[2]) oder Tridekan — ζ — Carbonsäure[3]) (Amylheptylessigsäure; Diönanthsäure[2, 3]) Sd 300—310°;
3. eine Säure (aus indischem Geraniumöl)[3]) mit dem Schmelzpunkt 28°,2

bekannt sind, so dürfte in diesem Oxydationsprodukt der Cyklogallipharsäure ein bisher unbekanntes Isomeres dieser drei Säuren gegeben sein.

Für die aus den gewonnenen analytischen Daten abgeleitete Formel der Säure und damit ihre Stellung in der Reihe der homologen Fettsäuren spricht besonders auch der beobachtete Schmelzpunkt, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt:

$C_{12}H_{24}O_2$: 43°,6
$C_{13}H_{26}O_2$: 40°,5
$C_{14}H_{28}O_2$: 53°,8
$C_{15}H_{30}O_2$: 51°
$C_{16}H_{32}O_2$: 62°,62

Zur Unterscheidung von der Gallipharsäure sei dieses neue Homologe der Fettsäuren als Gallipinsäure bezeichnet.

---

[1]) Beilstein, III. Aufl. Bd. I. S. 441, Nr. 14.
[2]) Beilstein, III. Aufl. Bd. I. S. 441.
[3]) Richter, Lexikon der Kohlenstoffverb. II. Abt. S. 1409.

Aufarbeitung des Manganniederschlages.

1. Unter Verwendung von Oxalsäure.

Der bei der Oxydation der Cyklogallipharsäure mit Kaliumpermanganat hinterbliebene und zwecks vollständiger Gewinnung der Fettsäuren wiederholt am Rückflußkühler mit Alkohol extrahierte Manganniederschlag stellte nach dem Trocknen eine dunkel- bis schwarzbraune, lockere, pulvrige Masse dar. Beim Erhitzen der trocknen Masse im Probierröhrchen entwickelten sich anfangs aromatisch, dann teerartig riechende, leicht brennbare Gase. Beim Schütteln mit Petroläther nahm dieser sofort eine dunkelrotbraune Farbe an.

Dieses Verhalten wies darauf hin, daß von dem fein verteilten Manganhyperoxyd noch anderweite Oxydationsprodukte der Cyklogallipharsäure durch Adsorption mit niedergerissen und derartig festgehalten wurden, daß sie selbst durch Alkohol nicht auszuziehen waren.

Zu ihrer Gewinnung wurde zunächst nun das Manganhyperoxyd durch Behandeln mit heißer konzentrierter Oxalsäurelösung entfernt. Es hinterblieb nach dem Filtrieren eine lockere, harzartige, gelbbraune Masse, aus der durch Auslaugen mit Aceton oder Petroläther ein dunkelrotbraunes, angenehm orangenartig riechendes Harz isoliert wurde.

Die Ausbeute aus 50 g Cyklogallipharsäure betrug 22,48 g.

Damit war es geglückt, den Träger des bereits von Kunz-Krause und Schelle mehrfach beobachteten orangenartigen Geruches in faßbarer Form zu gewinnen.

Das in dünnen Schichten durchscheinende Harz ist leicht zu einem gelben, elektrischen Pulver zerreiblich. Kalter Alkohol löst es unvollkommen; in heißem Alkohol ist es leichter löslich. Beim Erkalten scheidet sich der Körper aus den alkoholischen Lösungen in Flocken ab. Eisenchlorid erzeugt in ihnen einen rötlichen Niederschlag. In Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, Petroläther, Terpentinöl, wie in Aetzalkalien ist das Harz ebenfalls löslich.

Die Lösungen reagieren sauer und besitzen olivgrüne Fluoreszenz.

Die Substanz erweicht bei 73° und schmilzt bei 93° zu einer dunkelrotbraunen Flüssigkeit.

Eine Probe, in Chloroform gelöst und mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, nimmt allmählich dunkelrotbraune Färbung an.

Durch wiederholtes Lösen in Aceton und freiwilliges Verdunstenlassen dieser Lösungen konnte der Körper aschefrei erhalten werden.

Die Verbrennung der im Wassertrockenschrank bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd ergab folgende Werte:

1. 0,3040 g lieferten 0,7939 g CO_2 und 0,2684 g H_2O
2. 0,2982 g „ 0,7784 g „ „ 0,2568 g „

	Gefunden:		
	I.	II.	Mittel:
Kohlenstoff	71,22	71,19	71,205
Wassersoff	9,81	9,57	9,690
Sauerstoff	18,97	19,24	19,105

Diese Prozentzahlen führen zum einfachsten Formelausdruck: $C_{15}H_{24}O_3$:

	Berechnet:	Gefunden:
15 C =	180 = 71,40	71,205
24 H =	24 = 9,50	9,690
3 O =	48 = 19,10	19,105

Diese Formel fand ihre weitere Bestätigung durch die nach der Beckmannschen Methode der Gefrierpunkts-Erniedrigung mit Benzol als dem geeignetsten Lösungsmittel ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung.

Es wurden folgende Werte erhalten:

Angewandte Menge Benzol	17,0100 g
„ „ Substanz	0,1989 g
Prozentgehalt der Lösung	1,1690 %
Erstarrungspunkt des Benzols (Mittel aus 3 Ablesungen)	1,460
Erstarrungspunkt der Lösung (Mittel aus 3 Ablesungen)	1,685
Depression:	0,225

Hieraus ergibt sich für das Molekulargewicht:

$$M = c \cdot \frac{p}{t} = 50 \cdot \frac{1,169}{0,225}$$

Gefunden:	Ber. für $C_{15}H_{24}O_3$:
259,8	252

Dieses weitere Oxydationsprodukt der Cyklogallipharsäure, das als „Resocyklopharol“ unterschieden sein mag, erscheint noch deshalb von besonderem Interesse, als seine auf Grund dieser analytischen Befunde einwandfrei zu $C_{15}H_{24}O_3$ ermittelte Zusammensetzung auf unverkennbare Beziehungen zu den von Kunz-Krause und Schelle aus der Cyklogallipharsäure dargestellten zwei isomeren Nitrokörpern

$$C_{15}H_{24}(NO_2)_2O$$

und dem aus diesen gewonnenen Nitroamido-Derivat:

$$C_{15}H_{23}NO_2NH_2 \cdot OH$$

hinweist.

Verhalten des Resocyklopharols gegen metallisches Natrium.

Nach den Untersuchungen von Kunz-Krause[1]) ist das unterschiedliche Verhalten gewisser an sich verwandter cyklischer Ver-

[1]) Kunz-Krause, Ueber das Verhalten einiger Gruppen cyklischer Verbindungen zu metallischem Natrium. Arch. Pharm. **236** (1898), S. 542.

bindungen beim Behandeln mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung für deren Identifizierung verwendbar. Diese Erfahrung, wie der aus der Formel $C_{15}H_{24}O_3$ sich ergebende Hinweis möglicher Beziehungen des Resocyklopharols zu den Sesquiterpenen ($C_{15}H_{24}$) ließ daher eine, wenn auch zunächst nur vorläufige Prüfung seines Verhaltens zu metallischem Natrium nicht ohne Interesse erscheinen.

In eine unter Erwärmen hergestellte Lösung von 2 g Resocyklopharol in ca. 50 cc absolutem Alkohol wurde so lange metallisches Natrium in dünnen Scheibchen eingetragen, als noch Lösung des Metalls stattfand. Der sich abscheidende amorphe braungefärbte Niederschlag einer Natriumverbindung des Resocyklopharols wurde mit absolutem Alkohol bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und hierauf mit heißem Wasser aufgenommen. In der wässrigen Lösung erzeugt verdünnte Salzsäure von neuem eine flockige, braune Fällung. Nach dem Aussüßen mit kaltem Wasser und Trocknen über Schwefelsäure zeigte der Körper den unveränderten Schmelzpunkt 93 ° des Resocyklopharols.

Aufarbeitung des Manganniederschlages.

2. **Unter Verwendung von Natriumsulfit.**

Der bei der Oxydation der Cyklogallipharsäure mit Kaliumpermanganat entstandene Manganniederschlag wurde, in Wasser verteilt, mit Natriumsulfitlösung auf dem Wasserbade erwärmt und durch nachfolgendes Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure das Mangan in Lösung gebracht. Hierbei schieden sich Fettsäuren und Harz als einheitlicher, brauner Kuchen auf der klaren Lösung ab. Dies Harz-Fettsäuregemisch wurde auf einem gehärteten Filter in der üblichen Weise ausgewaschen. Der Trennung des Harzes von den Fettsäuren stellten sich anfangs insofern Schwierigkeiten entgegen, als die entstandenen Produkte in den gewöhnlichen Lösungsmitteln annähernd gleich löslich waren. Andererseits wäre aber eine vollständige Befreiung der Fettsäuren von den harzartigen Anteilen durch tagelanges Digerieren der alkoholischen Lösung mit Tierkohle nur unter gleichzeitigem, fast vollständigem Verluste der harzartigen Produkte zu erreichen gewesen.

Eine befriedigende Trennung gelang schließlich nach folgendem Verfahren:

Die braunrote, olivgrün fluoreszierende, Fettsäuren und Harz enthaltende alkoholische Lösung wurde längere Zeit hindurch in einem Scheidetrichter erwärmt. Auf allmählichen Zusatz von Wasser trennt sich die Lösung in der Wärme in zwei Schichten: eine dunkelrote Schicht, die das Harz enthält, und eine hellgelbe, die Fettsäuren enthaltende Schicht. Durch öfteres Wiederholen dieser Operation gelang schließlich eine völlige Trennung der Fettsäuren vom Harz.

Die weitere Reinigung erfolgt in der oben beschriebenen Weise: die beiden Fettsäuren, Gallipinsäure und Gallipharsäure, wurden durch fraktionierte Kristallisation getrennt, während das Harz durch Auslaugen mit kaltem Aceton oder Petroläther gereinigt wurde.

IV.

Ueber den quantitativen Verlauf des Abbaues der Cyklogallipharsäure durch Kaliumpermanganat.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, sind bereits von Kunz-Krause und Schelle als weitere Spaltungsprodukte der Cyklogallipharsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Oxalsäure, Buttersäure und Glycerin festgestellt worden.

Es erschien nun von besonderem Interesse, diese wie überhaupt sämtliche bisher nur qualitativ nachgewiesene Spaltlinge ihren Mengenverhältnissen nach zu ermitteln, um derart einen näheren Einblick in den quantitativen Verlauf dieses komplizierten Abbaues der Cyklogallipharsäure zu gewinnen.

Die im folgenden mitgeteilten Mengen der einzelnen Spaltlinge beziehen sich auf 50 g Cyklogallipharsäure, die in der eingangs beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat oxydiert wurden.

1.

In dem nach Ausfällen der Gallipharsäure zu Anfang erhaltenen Filtrat (vgl. S. 19) wurde zunächst die Oxalsäure mit Calciumchlorid gefällt. Die Menge des erhaltenen trockenen Calciumoxalates:

$$\left.\begin{matrix}COO\\|\\COO\end{matrix}\right\rangle Ca + H_2O$$

betrug 13,14 g = 8,10 g $C_2H_2O_4$.

2.

Aus dem Filtrat vom Calciumoxalatniederschlag wurde die Buttersäure nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure durch Destillation im Dampfstrom abgetrennt und aus dem mit Kalilauge neutralisierten Destillate durch Calciumchlorid als Calciumbutyrat gefällt.

Die Menge des über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes

$$(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O$$

betrug 1,08 g = 0,82 g $C_4H_8O_2$.

3.

Zum Nachweis des Glycerins wurde der Verdampfungsrückstand des nach Abtrennung der Buttersäure hinterbliebenen Kolbeninhaltes im Soxhletschen Apparat mit absolutem Alkohol erschöpft. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb eine wasserhelle, geruchlose, sirupdicke Flüssigkeit, die beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat Acroleïn entwickelte, das in der früher beschriebenen Weise mit ammoniakalischer Silberlösung nachgewiesen werden konnte.

Die Identifizierung dieses Oxydationsproduktes der Cyklogallipharsäure mit Glycerin gelang außerdem auch noch mit Hilfe der von Reichl[1]) angegebenen, auf der Bildung von Glycereïn beruhenden Reaktion:

Wurden zwei Tropfen der Flüssigkeit mit je zwei Tropfen Phenol und konzentrierter Schwefelsäure in einem Próbierröhrchen vorsichtig bis zur Bildung einer festen Masse in der Schmelze erhitzt, so ging das erkaltete Reaktionsgemisch auf Zugabe von etwas Wasser und einigen Tropfen Ammoniak mit schön karminroter Farbe in Lösung.

Die erhaltene Menge Glycerin betrug 1,10 g.

Nach diesen und den früher für die Fettsäuren (Gallipin- und Gallipharsäure) und das Resocyklopharol ermittelten Mengenverhältnissen kommt der quantitative Verlauf des Abbaues der Cyklogallipharsäure durch Kaliumpermanganat in folgenden Zahlen zum Ausdruck:

Gefunden:

aus 50 g Cyklogallipharsäure:

Gallipin- und Gallipharsäure	14,05 g
Resocyklopharol	22,48 g
Calciumoxalat	13,14 g
Calciumbutyrat	1,08 g
Glycerin	1,10 g

Berechnet:

auf 100 g Cyklogallipharsäure:

Gallipin- und Gallipharsäure	28,10 %
Resocyklopharol	44,96 %
Oxalsäure	16,20 %
Buttersäure	1,64 %
Glycerin	2,20 %
Sonstige Spaltlinge (CO_2, H_2O) (Differenz auf 100)	6,90 %
	100,00 %

[1]) B. B. **9** (1876), S. 1429.

Als Produkte der Oxydation der Cyklogallipharsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung auf dem Wasserbade entstehen demnach:

1. eine Tetradecylsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, die Gallipinsäure, mit dem Schmelzpunkt 49°,
2. eine Hexadecylsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, die Gallipharsäure, mit dem Schmelzpunkt 57°,5,
3. Oxalsäure,
4. n-Buttersäure,
5. Glycerin,
6. rotes Resocyklopharol, $C_{15}H_{24}O_3$, mit dem Schmelzpunkt 93° und
7. eine Säure, $C_{30}H_{60}O_5$, die Polycyklopharsäure, mit dem Schmelzpunkt 35°.

V.

Pyrolytischer Abbau der Cyklogallipharsäure.

Wie bekannt, spalten die aromatischen Oxysäuren der Benzolreihe: Salicylsäure, Protocatechusäure, Gallussäure ihre Carboxylgruppe bei geeignetem Erhitzen auf höhere Temperaturen in Form der CO_2-Gruppe ab.

Durch die Untersuchungen von H. Kunz-Krause[1] wurde nun zuerst im Jahre 1893 an der Dioxyzimmtsäure (Kaffeesäure) und im Jahre 1898 an der o-Cumarsäure der Beweis erbracht, daß auch die Säuren der Styrolreihe in der für die aromatischen Oxysäuren der Benzolreihe „giltigen Weise, und zwar sehr leicht reagieren", d. h. ihre Carboxylgruppe bei genau 200° in Form von CO_2 abspalten, und fernerhin, daß auch die Menge der abgespaltenen Kohlensäure der theoretisch berechneten Quantität entspricht und durch Einleiten in titriertes Barytwasser quantitativ ermittelt werden kann.[2]

Durch die Untersuchungen von Kunz-Krause und Schelle ist bekannt, daß auch die Cyklogallipharsäure als einbasische cyklische Oxysäure das gleiche Verhalten teilt. Nachdem es sich jedoch gezeigt hatte, daß diese Säure nicht nur je nach der eingehaltenen Zersetzungstemperatur wechselnde Mengen Kohlensäure, sondern dementsprechend auch verschiedenartige Zersetzungsprodukte liefert, so erschien es interessant, den Mechanismus dieser Zersetzungsvorgänge an der Hand der quantitativen Bestimmung der bei den einzelnen Temperaturintervallen abgespaltenen Kohlensäuremengen und der Untersuchung der dabei gebildeten Zersetzungsprodukte näher zu verfolgen.

Eine derartige systematische Untersuchung der in höheren Temperaturen sich abspielenden Zersetzungsvorgänge der Cyklogallipharsäure war um so mehr geboten, als nach den von Kunz-Krause und Schelle gemachten Beobachtungen die Cyklogallipharsäure beim langsamen Erhitzen auf 200° unter Hinterlassung eines Ketoanhydrids ($C_{11}H_{70}O_3$) mit dem Sm 48° zunächst nur etwa die Hälfte (6,55%) der theoretischen Kohlensäuremenge abspaltet, während beim raschen Erhitzen auf 250° unter Bildung von Cyklogallipharol bzw. Cyklogallipharon ($C_{20}H_{36}O$) mit dem Sm 46° annähernd die

[1] Kunz-Krause, Beiträge zur Kenntnis der Ilex paraguayensis (Maté); Arch. Pharm. **231** (1893), S. 632.

[2] Kunz-Krause, Arch. Pharm. **236** (1898), S. 560.

theoretische Menge Kohlensäure (nach Schelle: gefunden 11,54%, berechnet 13,09% CO_2) abgespalten wird.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche umfassen das Temperaturintervall von 130—250°.

Zu ihrer Ausführung diente der von Kunz-Krause in der Publikation „Ueber das Verhalten einiger Gruppen cyklischer Verbindungen zu metallischem Natrium“ [1] angegebene Apparat, hinsichtlich dessen Zusammensetzung und Handhabung es hier genügen möge, auf die genannte Abhandlung zu verweisen.

Die zu den folgenden Versuchen verwendete Cyklogallipharsäure wurde zunächst eine Stunde lang im Wassertrockenschrank etwas über ihren Schmelzpunkt (89°) erhitzt. Zur einwandfreien Durchführung der Versuche ist es erforderlich, die jeweilige Versuchstemperatur mindestens eine Stunde lang einzuhalten. Ferner empfiehlt es sich, nach Beendigung des einzelnen Versuches noch längere Zeit einen langsamen Luftstrom durch den Apparat zu leiten, da die letzten Anteile der naturgemäß am Boden des Zersetzungsgefäßes sich ansammelnden Kohlensäure nur sehr allmählich durch den nur schwachen Luftstrom in das Barytwasser übergeführt werden.

Im übrigen wurden die Versuche derart geregelt, daß bei niederer Temperatur (130—170°) ein möglichst langsamer, bei höherer Temperatur (170—250°) dagegen ein etwas lebhafterer Luftstrom durch den Apparat geleitet wurde.

Zur Technik des beobachteten Verfahrens sei noch folgendes bemerkt:

Der Absorptionsapparat wurde für jeden einzelnen Versuch mit 50 cc Barytwasser von vorher festgestelltem Titer beschickt. Nach Beendigung des Versuches wurde das Barytwasser bis zur Klärung beiseitegestellt, in 10 cc der klaren, mittels Pipette entnommenen Flüssigkeit der Gehalt an Baryumhydroxyd mit $^1/_{10}$ N-Schwefelsäure ermittelt und auf 50 cc Barytwasser umgerechnet. Die Differenz im Baryumgehalte des Barytwassers vor und nach dem Versuche ergab die Menge der abgespaltenen Kohlensäure.

Wie die beiden nachstehenden Tabellen zeigen, beginnt sonach die Abspaltung von Kohlensäure, wenn auch zunächst nur erst in geringer Menge, beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure auf 130°. Der Schmelzpunkt des im Zersetzungsgefäß zurückbleibenden Körpers sinkt dabei auf 88°.[2])

Unter allmählicher Steigerung erreicht die Menge der abgespalteten Kohlensäure bei 170° bereits den Betrag von 5—6%. Während der Sm. des Reaktionsproduktes bei 160° (mit 80°,5) demjenigen der Cyklogallipharsäure (89°) noch sehr nahe liegt, sinkt er für das von 170° ab entstehende Produkt unvermittelt auf etwa 40°. Die bei 175° noch wahrnehmbare Eisenchloridreaktion des Reaktionsproduktes

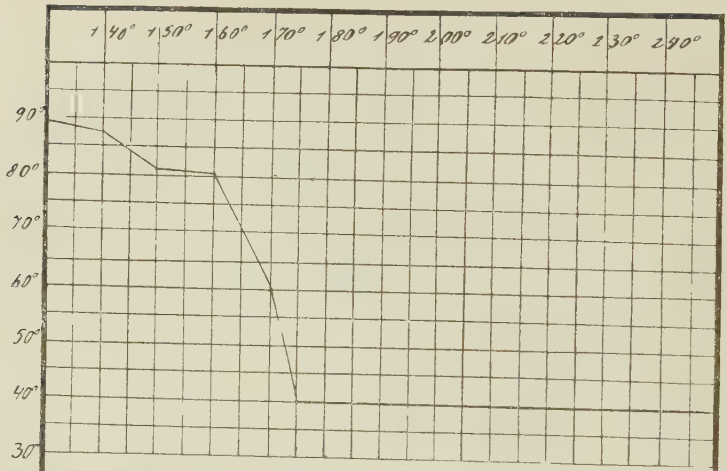
[1]) Kunz-Krause, Arch. Pharm. **236** (1898), S. 560.

[2]) Für die freundliche Ueberlassung einer Anzahl in der Tabelle mit angeführter Analysen spreche ich meinem Vorgänger als Assistenten am hiesigen Institute, Herrn Anstaltsapotheker R. Richter, Großschweidnitz bei Löbau, noch an dieser Stelle meinen Dank aus.

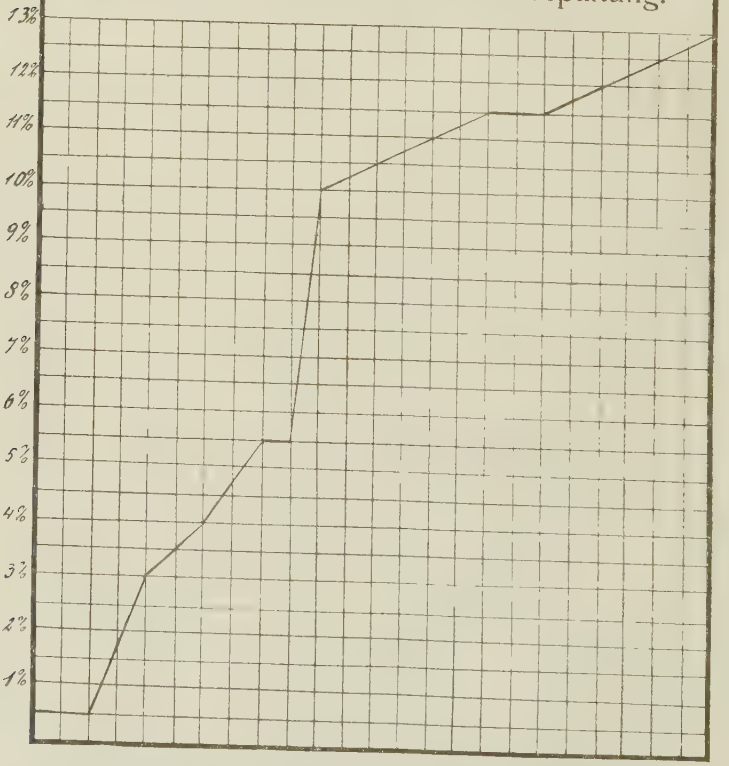
Zusammenstellung
der beim pyrolytischen Abbau der Cyklogallipharsäure zwischen 130—250° erhaltenen Ergebnisse.

Temperatur		An-gewandte Substanz	Ab-gespaltene CO_2	CO_2 in %	$Fe Cl_3$ Reaktion	Sm	Farbe
I.	130°	0,5511	0,00275	0,50	blauviolett	88°	weiß
II.	140°	0,6937	0,00418	0,60	„	87°,5	„
III.		0,4450	0,00275	0,62	„	„	„
IV.	150°	0,8350	0,02563	3,07	schmutzig-blauviolett	81°	gelb
V.		0,8471	0,02200	2,60	„	„	„
VI.	160°	0,9362	0,03080	3,29	„	80°,5	„
VII.		0,8593	0,04070	4,74	„	„	„
VIII.	170°	0,8344	0,04455	5,34	bräunlich bis violett	40°(–79°)	„
IX.		0,8523	0,04950	5,81	„	„	„
X.	172–175°	0,7479	0,03630	4,85	„	„	„
XI.	175–178°	0,8523	0,07645	8,97	„	39–42°	braun
XII.	180°	0,8953	0,09075	10,14	0	„	„
XIII.		0,7647	0,07876	10,29	„	„	„
XIV.	190°	0,7457	0,08008	10,74	„	„	„
XV.		0,8672	0,09284	10,70	„	„	„
XVI.	200°	0,7644	0,08085	10,57	„	„	„
XVII.		0,8638	0,09570	11,08	„	„	„
XVIII.		0,9356	0,10208	10,91	„	„	„
XIX.		0,7938	0,08965	11,29	„	„	„
XX.	210°	0,4321	0,04950	11,45	„	38–42°	„
XXI.	220°	0,4989	0,05775	11,58	„	„	„
XXII.	250°	0,5894	0,06874	11,66	„	„	dunkel-braun
XXIII.		0,4505	0,05775	12,81	„	„	„
XXIV.		0,5052	0,06599	13,06	„	„	„

Kurvenverlauf der Schmelzpunkte.



Kurvenverlauf der Kohlensäureabspaltung.



Wie aus obigem Kurvenverlauf der Schmelzpunkte und der Kohlensäureabspaltung hervorgeht, darf die Umlagerung der Cyklogallipharsäure zu Cyklogallipharsäureketoanhydrid bei 175° als beendet gelten. Während der Sm. in dem Intervall von 170 -175° unvermittelt rasch auf 40° fällt, steigt die Menge der abgespaltenen Kohlensäure von 175 -180° plötzlich um etwa 100 % der bis zu 170° abgespaltenen Menge.

verschwindet bei 180° völlig. Der Uebergang der Cyklogallipharsäure zu dem von Kunz-Krause und Schelle beobachteten Cyklogallipharsäureketoanhydrid, dessen Entstehung eine CO_2 Abgabe von 6,55% erfordern würde, vollzieht sich sonach in dem Temperaturintervall von 170—175°. Bei höherem Erhitzen bis auf 178° steigt die Menge der abgespalteten Kohlensäure dann um weitere 3%. Gleichzeitig nehmen nunmehr die im Zersetzungsgefäß zurückbleibenden Produkte eine braune Färbung an. Bei 250° (vgl. Analyse XXIV) wird der Höchstwert an abgespaltenem Kohlendioxyd mit 13,06% erreicht: ein Wert, der dem nach der Theorie zu erwartenden fast gleichkommt.

	Gefunden:	Ber. für $C_{21}H_{36}O_3 - CO_2$:
Abgespaltene CO_2:	13,06	13,09

Bereits von Kunz-Krause und Schelle war bei diesen Versuchen die auch von mir bestätigte Beobachtung gemacht worden, daß dabei ein Körper in schönen, haarfeinen Nadeln nach den kälteren Teilen des Zersetzungsgefäßes sublimiert. Wie ich feststellen konnte, besteht dieses Produkt lediglich aus Cyklogallipharol; denn es besaß nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den Sm 46°.

Die der Theorie entsprechenden oder doch ihr nahe kommenden Werte der Analysen XXIII und XXIV konnten nur dadurch erhalten werden, daß das Zersetzungsgefäß vollständig in die Heizflüssigkeit eingesenkt wurde.

Beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure im Oelbade auf Temperaturen über 250° erweichen anfangs cumolartig riechende Kohlenwasserstoffe; höher erhitzt tritt völlige Zersetzung der Cyklogallipharsäure in flüchtige Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxyd ein.

Die Ergebnisse der im vorhergehenden mitgeteilten Untersuchungen über die Abbauprodukte der Cyklogallipharsäure lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen.

1. Konzentrierte Schwefelsäure ist sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie auf dem Wasserbade ohne Einwirkung auf Cyklogallipharsäure.

2. Beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf 125—130° entsteht Cyklogallipharsäureketoanhydrid:

$$\begin{matrix} C_{20}H_{34} \\ C_{20}H_{34} \end{matrix} \begin{matrix} \diagup OH \\ > CO \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

während beim Erhitzen auf 180° Cyklogallipharol

$$C_{20}H_{35} \cdot OH$$

bzw. Cyklogallipharon

$$C_{19}H_{36} \cdot CO$$

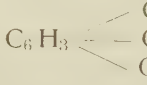
gebildet wird.

Beim Erhitzen über 180° tritt zunächst Verharzung, über 200° schließlich Verkohlung ein.

3. Die Bildung einer Sulfonsäure bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Cyklogallipharsäure findet nicht statt

4. Bei der trocknen Destillation der Cyklogallipharsäure mit Kaliumbisulfat entsteht neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Acroleïn in der Hauptsache Cyklogallipharol; neben diesem konnte in geringen Mengen ein Phenol erhalten werden, das voraussichtlich identisch ist mit dem 1—3—4 (m-) Xylenol:

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \ (1) \\ CH_3 \ (3) \\ OH \ (4) \end{cases}$$

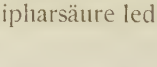


5. Die Cyklogallipharsäure erleidet durch Ferrichlorid in alkoholischer Lösung weder bei gewöhnlicher Temperatur noch auf dem Wasserbade eine Veränderung.

6. Chromsäure führt die Cyklogallipharsäure in harzartige Produkte über.

7. Wasserstoffsuperoxyd ist auf die alkoholische Lösung der Cyklogallipharsäure ohne nachweisbare Einwirkung.

Bei der Oxydation der Cyklogallipharsäure mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung ist der Verlauf der Reaktion von der Dauer der Einwirkung und der Menge des verwendeten Oxydationsmittels abhängig.



Bei gelinder Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd wird aus dem Molekül der Cyklogallipharsäure lediglich ein $-C-\underset{|}{C}-C-$ Komplex in Form von Acroleïn: $CH_2-CH-C(=O)-H$ abgespalten und die Cyklogallipharsäure infolgedessen zu Cyklomesogallipharsäure

$$C_{18}H_{34}O_3$$

abgebaut.

Eine länger fortgesetzte und damit tiefer greifende Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes bedingt dagegen einen weiteren Abbau der Cyklogallipharsäure, wobei an Stelle der als Zwischenstufe des Abbaues der Cyklogallipharsäure auftretenden Cyklomesogallipharsäure:

Gallipharsäure $C_{16}H_{32}O_2$

und n-Buttersäure entstehen.

8. Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Cyklogallipharsäure in alkalischer Lösung entstehen

1. Gallipinsäure: eine neue Tetradecylsäure $C_{14}H_{28}O_2$ mit dem Schmelzpunkt 49°,

2. Gallipharsäure: eine Hexadecylsäure $C_{16}H_{32}O_2$ mit dem Schmelzpunkt $57^0,5$,
3. Polycyklopharsäure: $C_{30}H_{60}O_5$ mit dem Schmelzpunkt 35^0,
4. rotes harzartiges Resocyklopharol: $C_{15}H_{24}O_3$ mit dem Schmelzpunkt 93^0;
   ferner treten als Nebenprodukte n-Buttersäure, Oxalsäure und Glycerin auf.

9. Die Gallipharsäure bildet neben neutralen Salzen auch saure Salze.

Untersucht wurden folgende Salze:

1. das neutrale	Kaliumsalz:	$C_{16}H_{31}O_2K$
2. das saure		$C_{16}H_{31}O_2K \cdot C_{16}H_{32}O_2$
3. das neutrale	Natriumsalz:	$C_{16}H_{31}O_2Na$
4 das neutrale	Baryumsalz:	$(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$
5. das saure		$(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba \cdot (C_{16}H_{32}O_2)_2$
6. das neutrale	Calciumsalz:	$(C_{16}H_{31}O_2)_2Ca$
7. das saure		$(C_{16}H_{31}O_2)_2Ca \cdot (C_{16}H_{32}O_2)_2$
8. das neutrale	Cadmiumsalz:	$(C_{16}H_{31}O_2)_2Cd$
9. das saure		$(C_{16}H_{31}O_2)_2Cd \cdot (C_{16}H_{32}O_2)_2$
10. das neutrale	Silbersalz:	$C_{16}H_{31}O_2Ag$
11. das saure		$2\,C_{16}H_{31}O_2Ag \cdot C_{16}H_{32}O_2$
12. das neutrale	Kupfersalz:	$(C_{16}H_{31}O_2)_2Cu$
13 das saure		$(C_{16}H_{31}O_2)_2Cu \cdot C_{16}H_{32}O_2$
14. das neutrale	Eisensalz:	$(C_{16}H_{31}O_2)_3Fe$
15. das Bleisalz:		$10\,(C_{16}H_{31}O_2)_2Pb \cdot Pb(OH)_2$.

10. Der sytematisch durchgeführte pyrolytische Abbau der Cyklogallipharsäure hat ergeben, daß deren Uebergang in Cyklogallipharsäureketoanhydrid

$$\begin{matrix} C_{20}H_{34} \\ C_{20}H_{34} \end{matrix} \begin{matrix} \diagup OH \\ > CO \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

in dem Temperaturintervall von 170—175° vor sich geht, und daß das zweite Spaltungsprodukt: Cyklogallipharol bzw. Cyklogallipharon

$$C_{20}H_{36} \cdot O$$

bei Temperaturen von 180—250° entsteht.

Beim Erhitzen der Cyklogallipharsäure auf Temperaturen über 250° entweichen anfangs cumolartig riechende Kohlenwasserstoffe; höher erhitzt, tritt völlige Zersetzung der Cyklogallipharsäure in flüchtige Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxyd ein.

Lebenslauf.

Als Sohn des Sektionschefs der „Magdeburgischen Feuerversicherungs-Gesellschaft" Eduard Manicke und seiner Ehefrau Auguste geb. Schumann am 31. August 1880 zu Magdeburg geboren, besuchte ich, Max Paul Manicke, evangelischen Bekenntnisses, das Realgymnasium zu Magdeburg bis zur Unterprima. Ich verließ es 1897, um Bergingenieur zu werden. Nach neunmonatiger praktischer Tätigkeit in den Gruben zu Clausthal und Staßfurt mußte ich infolge von Muskelrheumatismus den Bergmannsberuf aufgeben und wandte mich nun der Pharmazie zu. Die Lehrzeit absolvierte ich von 1898 bis 1901 in Magdeburg. Als Apothekergehilfe war ich alsdann bis zum Oktober 1904 in Halle a. S., München, Berlin und Magdeburg tätig. Ich erwarb am 25. März 1903 am Realgymnasium zu Erfurt das Reifezeugnis. Vom 24. Oktober 1904 ab studierte ich an der Universität Leipzig bis zum 20. Mai 1906, wo ich zunächst als Studierender der Pharmazie, vom 12. Mai 1905 ab auch der Medizin immatrikuliert war. Am 19. Mai 1906 erlangte ich die pharmazeutische Approbation. Seit 1. Juni 1906 bin ich als Assistent am chemischen Institut der Königl. Tierärztlichen Hochschule zu Dresden tätig. Während dieser Zeit war ich vom 25. Juni 1906 bis 6. Oktober 1908 als Studierender der Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden immatrikuliert.

Vorlesungen hörte ich bei folgenden Herren Professoren: Beckmann, Boehm, Bucherer, Chun, Dietz, Drude, Hantzsch, Held, Kalkowsky, Kunz-Krause, Lange, Lockemann, Lottermoser, von Meyer, Pfeffer, Rabl, Renk, Toepler, Wiener.

Ich arbeitete drei Semester chemisch, sowie pharmazeutisch-toxikologisch im Laboratorium für angewandte Chemie (Prof. Beckmann) der Universität Leipzig. Ferner nahm ich an dem

pharmakognostischen Praktikum (Prof. Boehm) im pharmakologischen Institut derselben Universität und an dem pflanzenphysiologischen Praktikum (Prof. Drude) im botanischen Institut der Technischen Hochschule zu Dresden teil.

Während meiner bisherigen Tätigkeit als Assistent des chemischen Instituts betraute mich Herr Medizinalrat Professor Kunz-Krause als Kustos der Gehe-Sammlung der Königl. Tierärztlichen Hochschule mit der monographischen Bearbeitung dieser Sammlung.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Medizinalrat Professor Dr. Kunz-Krause im chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule angefertigt.